

METHYLENAMINO-PHOSPHINE
NEUARTIGE 1.3-DIPOLE

Werner ZeiB

1972



Digitized by the Internet Archive
in 2026

METHYLENAMINO-PHOSPHINE

NEUARTIGE 1.3-DIPOLE

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Werner Zeiß

aus

Schonungen bei Schweinfurt

1972



Berichterstatter: 1. Priv. Doz. Dr.rer.nat. Alfred Schmidpeter
2. Prof. Dr.rer.nat. Heinrich Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 25. 10. 1972

Die vorliegende Arbeit wurde von Juli 1969 bis Februar 1972 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Priv. Doz. Dr. Alfred Schmidpeter

danke ich herzlich für sein großes persönliches Wohlwollen und sein, meiner Arbeit entgegengebrachtes Interesse, verbunden mit einer steten Bereitschaft zur Diskussion.

Inhaltsübersicht

	Seite
A Einführung und Problemstellung	1
1 Erweitertes Schema der 1,3-Dipole	1
2 1,3-dipolare Cycloadditionen und Stabilisierung der Cycloaddukte . . .	2
3 α,β -ungesättigte Phosphorverbindungen als mögliche 1,3-Dipole . . .	4
B Beschreibung der Ergebnisse	9
1 <u>Methylenamino-phosphine</u>	9
1.1 Darstellung und Struktur	10
1.2 Schwefelung zu Methylenamino-phosphinsulfiden	12
1.3 Quaternisierung zu Methylenamino-phosphoniumsalzen	12
1.4 ^{31}P -NMR-Spektren	14
1.5 ^1H -NMR-Spektren	19
1.6 Thermische Zersetzung der β -Alkoxy-methylenamino-phosphonium-jodide	26
1.7 Assoziation des Anions bei Methylenamino-phosphoniumsalzen	30
2 <u>1,3-dipolare Cycloadditionen mit einfach aktivierten Olefinen</u>	35
2.1 Δ^1 -1,2-Azaphospholine	35
2.2 3H-1,2-Azaphosphole	41
2.3 Azaphospholo-dihydropyridine	48
3 <u>1,3-dipolare Cycloadditionen mit α,β-diaktivierten Olefinen</u>	56
3.1 Δ^2 -1,2-Azaphospholine	56
3.2 Die Alkylphosphinimin/Aminophosphinmethylen-Triadentautomerie	65
3.3 Versuche zur Darstellung von 1H-1,2-Azaphospholen (Phosphapyrrolen)	68
4 <u>1,3-dipolare Cycloadditionen mit Acetylenverbindungen</u>	76
5H-1,2-Azaphosphole	76
5 <u>1,3-dipolare Cycloadditionen mit Carbonylverbindungen</u>	79
5.1 Δ^3 -1,3,4- und Δ^2 -1,3,2-Oxazaphospholine	79
5.2 Versuche zur Darstellung von Oxazaphospholen	84
6 <u>Orientierende Umsetzungen mit weiteren Dipolarophilen</u>	86
6.1 Nitrosobenzol	86

	Seite
6.2 Azoverbindungen	86
6.3 Perthiophosphonsäureanhydride	87
7 <u>Der Mechanismus der Cycloaddition</u>	88
8 <u>Reaktionen der Fünfring-Phosphazene</u>	93
8.1 Hydrolyse	93
8.2 Addition von Alkohol über die PN-Doppelbindung	98
9 <u>Systematik der Reaktivität von Phosphorverbindungen</u> <u>bei Fünfring-Cycloadditionen</u>	101
C Experimenteller Teil	109
1 Analysen und Spektren	111
2 Absolutierung der Lösungsmittel	111
3 Ausgangsverbindungen	111
3.1 Chlorphosphine	111
3.2 Imine	112
3.3 Dipolarophile	112
4 Versuche 1-164	114
D Zusammenfassung	139
E Literaturverzeichnis	151

Verwendete Abkürzungen

Me = CH ₃	NMR = nuclear magnetic resonance
Et = C ₂ H ₅	δ = chemische Verschiebung
Ph = C ₆ H ₅	J = Kopplungskonstante (Hz)
Alk = Alkyl	ppm = "parts per million" (10 ⁻⁶)
Ar = Aryl	TMS = Tetramethylsilan (CH ₃) ₄ Si

A Einführung und Problemstellung

1 Erweitertes Schema der 1,3-Dipole

1,3-Dipole a-b-c sind definitionsgemäß Verbindungen, die in der 1- und 3-Position elektrophile und nucleophile Aktivität entfalten. Im "klassischen Fall", der sich auf Glieder a, b und c aus der ersten Achterperiode bezieht, besitzen sie am elektrophilen Zentrum a ein Elektronensextett, d.h. eine unvollständige Valenzschale, verbunden mit einer positiven Ladung, während das negative Ladungszentrum c ein freies Elektronen-paar trägt. ¹ Diese "klassischen" 1,3-Dipole wurden bereits in ein System gebracht ¹, das in Tabelle 1 zusammengefaßt ist.

Tabelle 1 Systematik der "klassischen" 1,3-Dipole

c	a	b	"klassische" 1,3-Dipole			
CR ₂ , NR, O	CR ₂ , <u>NR</u> , <u>Ō</u>	CR ₂	$\oplus$ a - b - c	ohne Doppelbindung	ohne	
		<u>NR</u> , <u>Ō</u>			mit	interne(r)
	*) BR ₂ , CR, <u>N</u>	CR	$\oplus$ a = b - c	mit in der Sex- tettformel	Oktett-	
		<u>N</u>			ohne	stabilisie-
					mit	rung

*)hier ist die ladungsfreie Sextettform fixiert.

Elektrophile und nucleophile Zentren eines Moleküls sind nicht unbedingt an das gleichzeitige Auftreten positiver und negativer Ladungen an diesen Zentren gebunden. So kann beispielsweise ein Element, das in ungeladenem Zustand ein freies Elektronen-paar besitzt, durchaus als nucleophiles Zentrum eines 1,3-Dipols auftreten. Tauscht man bei den "klassischen" 1,3-Dipolen ohne Doppelbindung in der Sextettformel das geladene nucleophile Zentrum c ($= \overset{\ominus}{\text{CR}}_2, \overset{\ominus}{\text{NR}}, \overset{\ominus}{\text{O}}\text{I}$) durch die im PSE rechts stehende isostere Gruppe c ($= \text{NR}_2, \text{O}^-\text{R}, \text{Cl}^-$) aus, so führt dies zu einem neutralen nucleophilen Zentrum c. Die Gesamtladung wie auch der 1,3-dipolare Charakter der Verbindungen ändert sich dabei nicht, wenn man gleichzeitig entweder bei konstantem b das Zentrum a oder bei konstantem a das Zentrum b durch die im PSE jeweils links stehende isostere Gruppe ersetzt, wohl aber die Ladungsverteilung innerhalb des Moleküls. Die so abgeleiteten "nichtklassischen" 1,3-Dipole sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

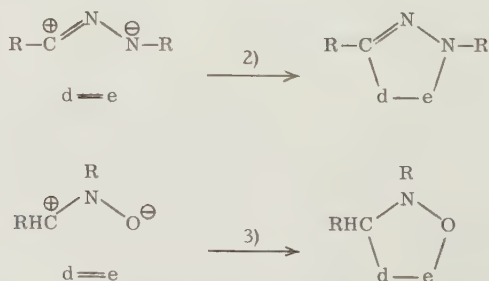
Tabelle 2 Systematik einiger aus Tabelle 1 abgeleiteter "nichtklassischer" 1,3-Dipole

konstantes Zentrum	c	a	b	"nichtklassische" 1,3-Dipole		
b	$\underline{\text{NR}_2}, \underline{\text{OR}}, \underline{\text{C}}\text{H}$	$\text{BR}_2, \underline{\text{CR}}, \underline{\text{N}}$	CR_2 $\underline{\text{NR}}, \underline{\text{O}}$	a - b - c	ohne Formal- ladung	ohne mit interne(r) Oktettstabi-
a		$\text{CR}_2, \underline{\text{NR}}, \underline{\text{O}}$	BR_2 $\underline{\text{CR}}, \underline{\text{N}}$	$\oplus \ominus$ a - b - c	in der Sextett- formel	ohne mit Stabilisierung

Erwähnt sei, daß ein Austausch von CR_2 durch $\text{C}=\text{X}$, wobei X (mindestens) ein freies Elektronenpaar trägt, jeweils zu einer externen Oktettstabilisierung¹ führen kann.

2 1,3-dipolare Cycloadditionen und Stabilisierung der Cycloaddukte

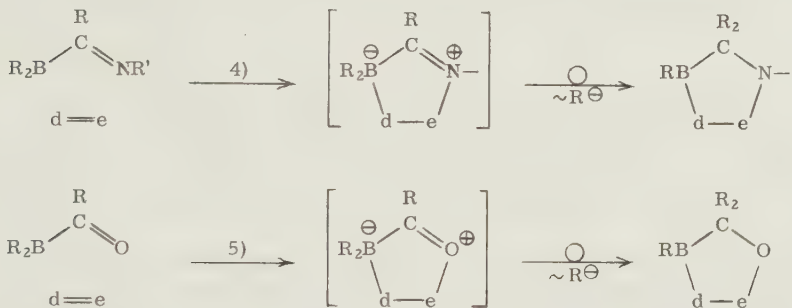
Der energetisch günstigste Fall, die Ladungslöschung im Zuge der Cycloaddition, ist bei den "klassischen" 1,3-Dipolen mit Ausnahme der α, β -ungesättigten Borverbindungen (s.u.) gegeben. Zwei Beispiele aus der großen Zahl untersuchter Reaktionen mögen genügen:



Der entstandene ungeladene Heterocyclus verlangt keine weitere Stabilisierung.

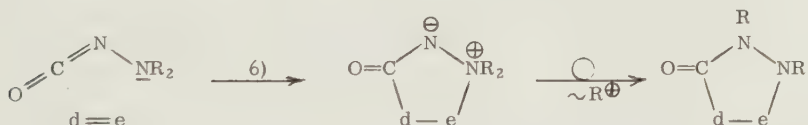
Den energetisch zunächst ungünstigsten Fall (Cycloadditionen unter Ladungsverschiebung mit geladenen Dipolen oder Dipolarophilen, auf die hier nicht eingegangen werden soll, nehmen eine Mittelstellung ein) stellt die Cycloaddition mit 1,3-Dipolen unter Bildung eines Betains dar. Solche Cycloadditionen werden deshalb nur beobachtet, falls sich dem geladenen Cycloaddukt Stabilisierungsmöglichkeiten anbieten. Aus der Reihe

der "klassischen" 1,3-Dipole sind sie nur bei den α,β -ungesättigten Borverbindungen, bei denen die ungeladene Sextettform fixiert ist (Tabelle 1), verwirklicht:



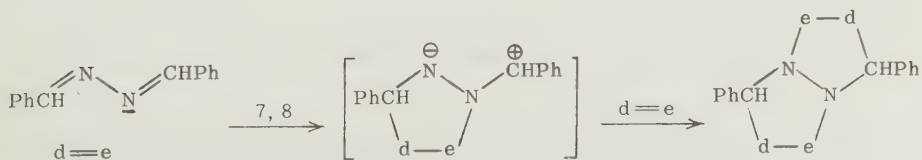
Hier erfolgt die Stabilisierung des Betains durch die Wanderung eines Restes R unter Ladungsausgleich.

Bei den "nichtklassischen" 1,3-Dipolen wird der Betaincharakter des Cycloaddukts dagegen zur Regel, wie folgendes Beispiel zeigt:



Das gebildete Betain erweist sich hier stabiler als im Fall der oben genannten Borverbindungen, da eine mesomere Verteilung der negativen Ladung auf den exocyclischen Sauerstoff möglich ist. Bei höheren Temperaturen tritt aber auch in diesem Fall letztlich die Stabilisierung durch Wanderung eines Restes R ein.

Eine weitere Stabilisierungsmöglichkeit stellt die Ausbildung einer Brücke zwischen den entstandenen Betainladungen dar. Hier findet z.B. die "criss-cross"-Addition ihren Platz:

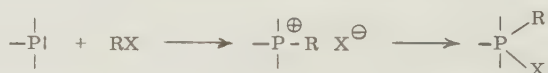


Führt man Phosphor als Elementhomologes des Stickstoffs in die nichtklassischen 1,3-Dipole ein ($R_2\bar{N} \rightarrow R_2\bar{P}$), so ergibt sich eine weitere, nur den Elementen der höheren Achterperioden eigene Stabilisierungsmöglichkeit der Cycloaddukte, auf die im folgenden Kapitel eingegangen wird.

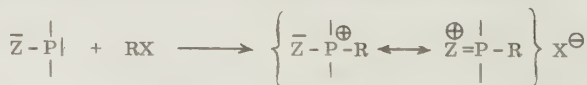
3 α, β -ungesättigte Phosphorverbindungen als mögliche 1,3-Dipole

Das Konzept dieser Arbeit ging nicht unmittelbar von den in den beiden vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Erwägungen aus, wenngleich es sich im nachhinein zwanglos in diese einfügt.

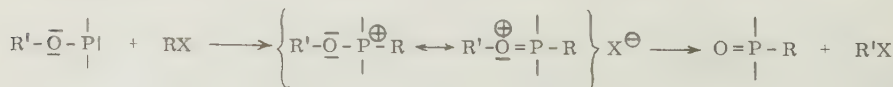
Im Gegensatz zum Stickstoff können Verbindungen des dreiwertigen, dreifach koordinierten Phosphors nicht nur als Nucleophile, sondern wegen der Schalenerweiterungsmöglichkeit des Phosphors auch als Elektrophile reagieren (Kap. 9). Der nucleophile Charakter ist i.a. stärker ausgeprägt, doch steigt die Elektrophilie des Phosphors gegenüber einer Base $X^\ominus$ stark an, sobald er mit einem Acceptor $R^\oplus$ in Wechselwirkung tritt. Über die Phosphoniumstufe kommt es so zur 1,1-Addition:



Wie die σ -, ist in der Phosphoniumstufe auch die π -Acceptorqualität gesteigert. Auf einen geeigneten Substituenten Z mit verfügbarem Elektronenpaar wird unter Verstärkung der (pd) π -Bindung ein Teil der positiven Ladung übertragen:

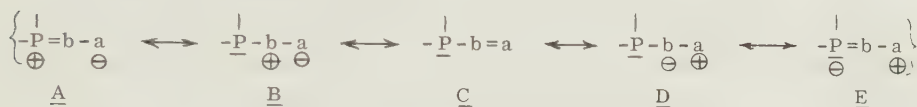


Mit $Z = \text{OR}'$ bietet die Michaelis-Arbusow-Umlagerung⁹ wohl das geläufigste Beispiel dafür. Infolge der Positivierung des Sauerstoffs wirkt R alkylierend auf $X^\ominus$ und $\text{R}'\text{X}$ wird abgespalten:



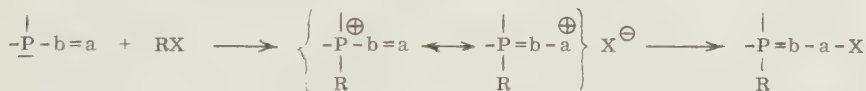
Bei Verbindungen, in denen Z ein ungesättigtes System $-b=a$ darstellt, war zu erwarten, daß der Phosphor unter Beanspruchung von Elektronen aus der π -Bindung Acceptorqualität auf das Kettenende überträgt. Da der Phosphin-Phosphor trotz seines freien

Elektronenpaares einen -M-Effekt ausübt, ^{10,11} sollte sich dieser nicht nur nach Wechselwirkung mit einem Elektrophil in der Phosphonium-, sondern auch in der Phosphinstufe bemerkbar machen. Tatsächlich kann nach Untersuchungen an Vinylphosphinen (-b=a = -CH=CH₂) ^{11,12} und Acylphosphinen (-b=a = -CR=O) ¹³ von den für solche Systeme möglichen Grenzformeln A bis E

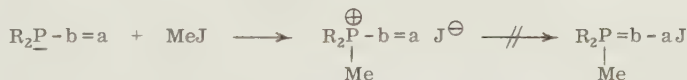


A und B kein nennenswertes Gewicht beigemessen werden.

Eine 1,3-dipolare Aktivität im Sinne der Grenzformel E sollte sich einmal in der 1,3-Addition von RX über dieses System manifestieren:

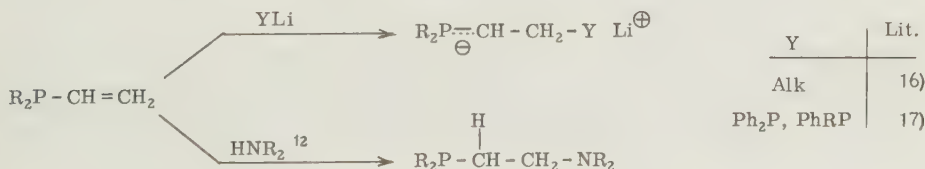


Tatsächlich lassen sich Vinyl- ¹⁴ und Acylphosphine ^{13,15,150} ohne Schwierigkeit am Phosphor und nur an diesem alkylieren:

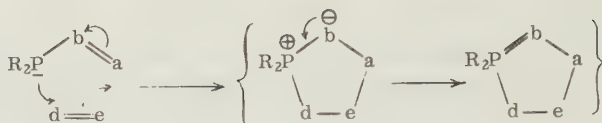


Zu einer Assoziation des Anions an a kommt es dabei allerdings nicht.

Die elektrophile Aktivität des Zentrums a zeigt sich aber in dessen nucleophiler Angreifbarkeit:

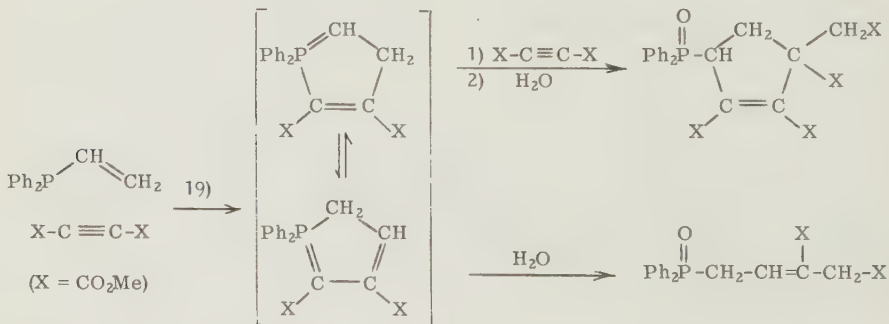
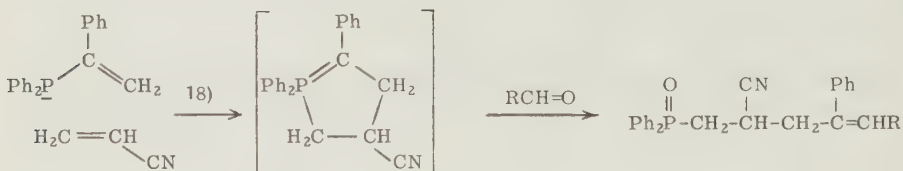


Zum anderen sollten α,β-ungesättigte Phosphine mit geeigneten Mehrfachbindungssystemen d=e als Reaktionspartnern auch 1,3-dipolaren Cycloadditionen zugänglich sein:

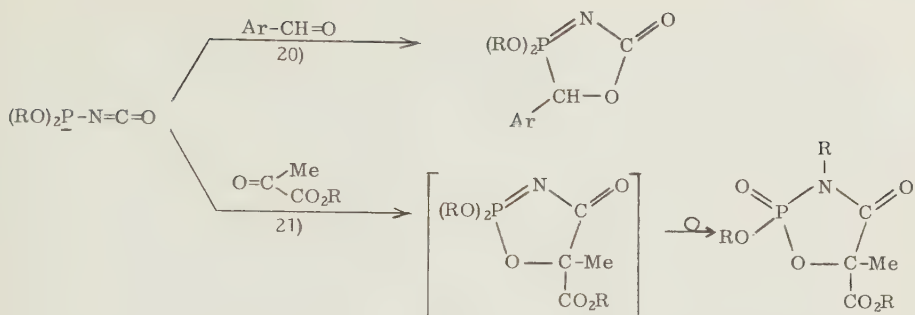


Im Gegensatz zu den nichtklassischen Dipolen mit R_2N als c böte sich dem geladenen Cycloaddukt aber auf Grund der Schälenerweiterungsmöglichkeit des Phosphors die Ausbildung einer ungeladenen Fünfring-Struktur mit einer $(\text{pd})\pi$ -Bindung zwischen dem Phosphor und b und damit eine neue Art von Stabilisierungsmöglichkeit an.

Solche Cycloadditionen waren bisher nicht bekannt. Lediglich als nicht isolierte Zwischenstufen wurden entsprechende Fünfring-Cycloaddukte postuliert:

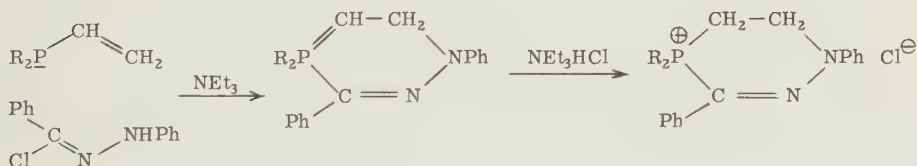


Nach Abschluß des experimentellen Teils dieser Arbeit berichteten russische Autoren über Cycloadditionen mit Phosphor-isocyanaten, die erwartungsgemäß zu Fünfring-Phosphazenen führen:



Im zweiten Fall ist das Primäraddukt nicht isolierbar, sondern geht eine Pitschimuka-ähnliche Umlagerungsreaktion ²² ein.

Bemerkenswert ist die Umsetzung von Vinylphosphinen mit Nitril-iminen ²³, die zum (3+3)Cycloaddukt zweier 1,3-Dipole führt:



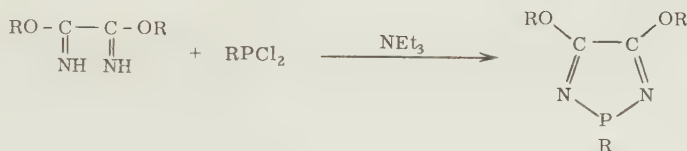
Erzeugt man das Nitril-imin auf thermischem Wege ²⁴, so findet die gleiche Umsetzung statt, ein Hinweis darauf, daß es sich im ersten Schritt um die Reaktion zweier 1,3-Dipole handelt.

Als $-\text{b}=\text{a}$ wurde für die vorliegende Arbeit der Methylenaminorest $-\text{N}=\text{CR}^1\text{R}^2$ gewählt. Ziel dieser Arbeit war es damit, die bisher unbekannten Methylenamino-phosphine $\text{X}^1\text{X}^2\text{P}-\text{N}=\text{CR}^1\text{R}^2$ zu synthetisieren, zu charakterisieren und auf ihre 1,3-dipolare Aktivität zu prüfen. Die Reaktion mit RX nach dem angegebenen Schema würde dann einen Spezialfall der Phosphazan/Phosphazen-Tautomerie ²⁵ darstellen, während eine Cycloaddition mit $\text{d}=\text{e}$ eine neue Verbindungsklasse, die Fünfring-Cyclophosphazene, zugänglich machen könnte, denen weitere Untersuchungen gelten sollten.

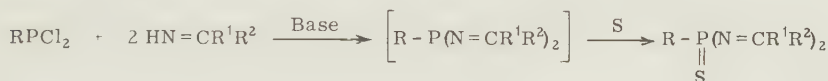
B Beschreibung der Ergebnisse

1 Methylenamino-phosphine

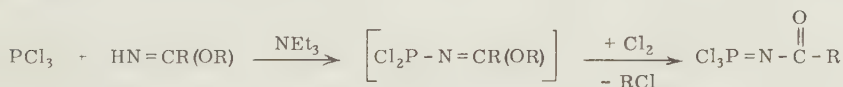
Methylenamino-phosphine $X^1X^2P=N=CR^1R^2$ sind bisher in der Literatur nicht näher beschrieben. Charakterisiert wurden lediglich cyclische Bis(alkoxymethylenamino)-phosphine: ²⁶



Als nicht isolierte Zwischenprodukte bei der Herstellung der entsprechenden Phosphin-sulfide werden außerdem Bis(methylenamino)-phosphine erwähnt: ²⁷



Schließlich berichten G.I. DERKACH et al. ²⁸ über die Umsetzung von Imidoäthern mit PCl_3 . Die entstehenden Alkoxymethylenamino-phosphine wurden jedoch ebenfalls nicht isoliert, sondern durch Chlorieren in die entsprechenden N-Acyl-trichlorphosphinimine übergeführt:



Für die Darstellung der Methylenamino-phosphine bot sich in erster Linie die Kondensation eines Chlorphosphins mit einem Imin an entsprechend der Aminolyse von Chlorphosphinen mit sekundären Aminen. ²⁹

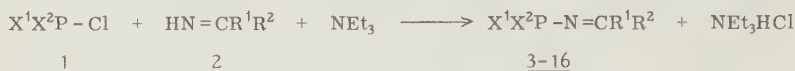
Eine Variation der Methylenamino-phosphine sollte dadurch erreicht werden können, daß sich phosphorständige Chlorfunktionen weiter nucleophil substituieren lassen.

Gegenüber den genannten Darstellungsmethoden sollten alle weiteren keine präparativen Vorteile bieten, so die Umsetzung von Phosphinen oder Phosphiden mit N-Chloriminen und von Alkaliimiden oder N-Silyliminen mit Chlorphosphinen.

Allenfalls wäre noch an eine "Umamidierung", die Umsetzung eines Amino-phosphins mit einem Imin, zu denken. Teilweise fanden diese Reaktionen für die Knüpfung von PN-Bindungen schon Anwendung. ³⁰

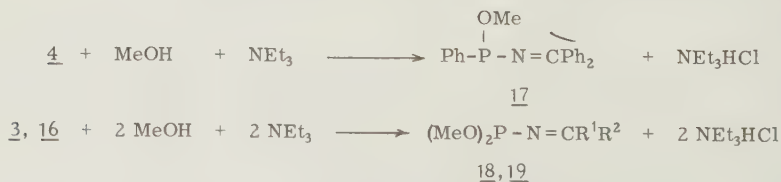
1.1 Darstellung und Struktur

Bei der Umsetzung von Chlorphosphinen 1 mit einem Imin 2 (Benzophenonimin, Benzimidomethyl- und -äthyläther, sowie Imidokohlensäure-diäthylester) und Triäthylamin als Hilfsbase in trockenem Äther entstehen die entsprechenden Methylenamino-phosphine in über 80proz. Ausbeute:



	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>
X ¹	Cl	Cl	Ph	Ph	Me	Ph	Me	Ph	Me	Ph	Ph	Me	Me	Cl	Ph	MeO	MeO
X ²	Cl	Ph	Ph	Me	Me	Ph	Me	Ph	Me	Ph	Me	Me	Cl	Cl	MeO	MeO	MeO
R ¹	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	EtO	EtO	EtO	EtO	EtO	Ph	Ph	EtO
R ²	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	MeO	MeO	EtO	EtO	EtO	EtO	EtO	EtO	EtO	Ph	Ph	EtO
Versuch	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17

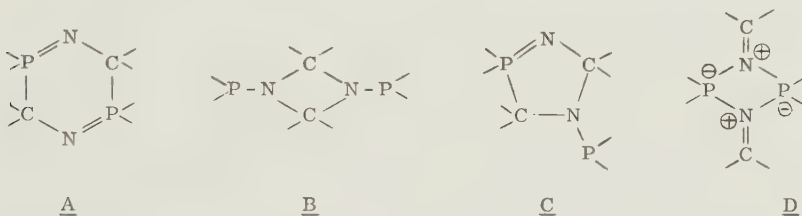
Die Verbindungen 17-19 sind durch Umsetzen der P-Chlor-methylenamino-phosphine mit Methanol und Triäthylamin zugänglich:



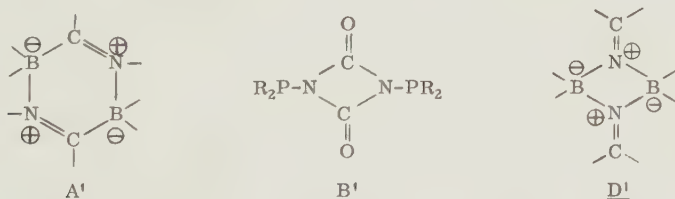
Die Diphenylmethylenamino-phosphine sind gelbe, niedrigschmelzende, kristalline oder nicht kristallisierende Verbindungen. Ein Versuch, Diphenylmethylenamino-dichlorphosphin 3 im Hochvakuum destillativ zu reinigen, führte nur zu einer völligen Verharzung des Produktes. Bei den folgenden Methylenamino-phosphinen wurde eine Destillation nicht mehr versucht. Da sämtliche Verbindungen, wie sich an Hand der ¹H-NMR-Spektren zeigen läßt, mit großer Reinheit anfallen, wurden die ätherischen Lösungen entweder direkt oder nach Abziehen des Lösungsmittels für weitere Umsetzungen verwendet. Methylenamino-phosphine sind sehr hydrolyseempfindlich und müssen daher unter Ausschluß von Feuchtigkeit gehandhabt werden.

Das Ersetzen mindestens eines Phenylrestes am Methylen-Kohlenstoff durch eine Alkoxygruppe bewirkt, daß die Verbindungen (8-16 und 19) fast oder völlig farblos werden. Ihre anderen physikalischen Eigenschaften entsprechen denen der Diphenylmethylen-amino-phosphine. Insbesondere sind sämtliche Methylenamino-phosphine gut löslich in Methylenchlorid und Benzol, weniger gut in Acetonitril und Äther und schließlich unlöslich in Pentan.

Methylenamino-phosphine sind monomer, obwohl neben höherkondensierten eine ganze Reihe dimerer Strukturen denkbar sind:



Für die Dimerisationsprodukte zweier 1,3-Dipole sollte man auf Grund ihrer Reaktivität an sich eine Struktur wie A erwarten, die auch manchmal in der organischen Reihe,¹ sowie bei den Imido-boranen A'⁴ verwirklicht ist. Struktur B zeigen einige Isocyanatophosphine B' in Abhängigkeit von R.³¹



Bei C würde der Dipol zugleich als Dipolarophil wirken, während die Struktur D bei den meisten Methylenamino-boranen D' vorliegt.³²

Obwohl bei Iminoverbindungen $R-N=CR^1R^2$ prinzipiell syn-anti-Isomere zu erwarten sind und solche auch beobachtet wurden,³³ geben Hoch- und Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektren der Methylenamino-phosphine wie auch die ihrer Charakterisierungsprodukte (Kap. 1.2 und 1.3) keine Hinweise auf eine solche Isomerie. Offensichtlich vermag bereits der Phosphino-Phosphor die Umklappschwelle und damit die Koaleszenztemperatur unter die der NMR-Beobachtung gesetzten Grenzen abzusenken.

1.2 Schwefelung zu Methylenamino-phosphinsulfiden

Die Methylenamino-phosphine nehmen in trockenem Methylenchlorid als Lösungsmittel bei Raumtemperatur oder in der Siedehitze die äquimolare Menge Schwefel auf und liefern bislang ebenfalls noch nicht beschriebene Methylenamino-phosphinsulfide (N-Thiophosphinyl-imine):

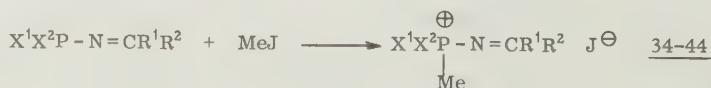


	<u>20</u>	<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>27</u>	<u>28</u>	<u>29</u>	<u>30</u>	<u>31</u>	<u>32</u>	<u>33</u>
X ¹	Cl	Ph	Ph	Me	Ph	Me	Ph	Me	Ph	Ph	Me	Me	Cl	MeO
X ²	Cl	Ph	Me	Me	Ph	Me	Ph	Me	Ph	Me	Me	Cl	Cl	MeO
R ¹	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	EtO	EtO	EtO	EtO	EtO	EtO
R ²	Ph	Ph	Ph	Ph	MeO	MeO	EtO	EtO	EtO	EtO	EtO	EtO	EtO	EtO
Versuch	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31

Die Methylenamino-phosphinsulfide sind meist gelb gefärbte, kristalline Substanzen oder zähflüssige Öle. Ihre Hydrolyseempfindlichkeit ist geringer als die der entsprechenden Methylenamino-phosphine. Soweit kristallin, lassen sie sich aus wenig Äthanol im offenen Gefäß umkristallisieren. Sie sind löslich in Methylenchlorid und Benzol, weniger gut löslich in Acetonitril und Äthanol und unlöslich in Äther und Pentan.

1.3 Quaternisierung zu Methylenamino-phosphoniumsalzen

Wie Aminophosphine allgemein ³⁴ reagieren auch Methylenamino-phosphine mit Methyljodid nicht am Stickstoff, sondern am Phosphor und es entstehen die Methylenamino-phosphoniumjodide:

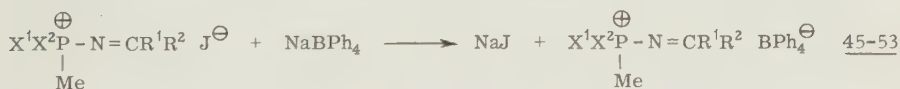


	<u>34</u>	<u>35</u>	<u>36</u>	<u>37</u>	<u>38</u>	<u>39</u>	<u>40</u>	<u>41</u>	<u>42</u>	<u>43</u>	<u>44</u>
X ¹	Cl	Ph	Ph	Me	Ph	Me	Ph	Me	Ph	Ph	Me
X ²	Ph	Ph	Me	Me	Ph	Me	Ph	Me	Ph	Me	Me
R ¹	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	EtO	EtO	EtO
R ²	Ph	Ph	Ph	Ph	MeO	MeO	EtO	EtO	EtO	EtO	EtO
Versuch	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42

Lediglich in den Fällen X¹ = X² = Cl (3, 16) bleibt die Reaktion unter den sonst angewandten Bedingungen aus. Bei 17-19, wo X¹ und/oder X² = MeO, wurde die Methylierung wegen der zu befürchtenden Michaelis-Arbusow-Umlagerung,⁹ die auch im Fall der Dialkoxyposphor-isocyanate (MeO)₂P-N=C=O beobachtet wurde,³⁵ nicht versucht.

Die Methylenamino-phosphoniumjodide sind mit Ausnahme von 43 kristalline Substanzen. 34-37 sind gelb bis schwach gelb gefärbt, die restlichen farblos. 35-37 lassen sich aus Äthanol umkristallisieren, während bei 38-44 eine Umkristallisation wegen der raschen Zersetzung dieser Verbindungen (Kap. 1.6) nicht mehr möglich ist.

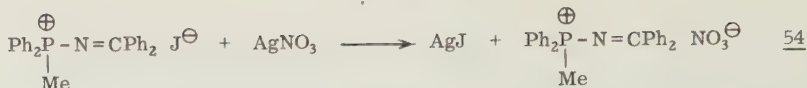
Das Jodid-Ion in den Methylenamino-phosphoniumjodiden kann durch doppelte Umsetzung in Methanol durch das Tetraphenylborat-Anion ausgetauscht werden:



	<u>45</u>	<u>46</u>	<u>47</u>	<u>48</u>	<u>49</u>	<u>50</u>	<u>51</u>	<u>52</u>	<u>53</u>
X ¹	Ph	Ph	Me	Ph	Me	Ph	Me	Ph	Me
X ²	Ph	Me	Me	Ph	Me	Ph	Me	Ph	Me
R ¹	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	EtO	EtO
R ²	Ph	Ph	Ph	MeO	MeO	EtO	EtO	EtO	EtO
Versuch	43	44	45	46	47	48	49	50	51

Die Tetraphenyl-borate sind farblose, meist wohlkristallisierte Verbindungen, die sich auch im Falle der β -Alkoxy-Verbindungen aus Äthanol umkristallisieren lassen (Kap. 1.6).

Weiterhin kann das Jodid-Ion mit Hilfe von Silbersalzen gegen andere Anionen z.B. CN[⊖] (Kap. 1.7) oder NO₃[⊖] ausgetauscht werden (Versuch 52).



Für das entstehende Phosphoniumnitrat 54 belegen die ^{31}P -Verschiebung wie auch die Verschiebung der P-Me-Protonen (Tab. 3 und 6) eine ionische Struktur.

Die Versuche in dieser Richtung wurden nicht weitergeführt.

1.4 ^{31}P -NMR-Spektren

In Tabelle 3 sind neben den Phosphorverschiebungen der Methylenamino-phosphine, -phosphinsulfide und -phosphoniumsalze auch die der entsprechenden Ausgangs-Chlorphosphine angegeben, soweit diese bekannt sind.

Auf die chemische Verschiebung des Phosphinphosphors wirkt sich die Substitution von Chlor oder einer Methoxygruppe gegen einen Methylenaminorest ähnlich aus wie die gegen einen Phenylrest (Abbildung 1). Für die Methylenamino-phosphine ergeben sich dabei jeweils die etwas flacheren Kurvenzüge. Insbesondere bringt in den vom PCl_3 ausgehenden Reihen jede Einführung eines Phenyl- oder Methylenaminorestes gleichermaßen eine Verschiebung um 50 bis 85 ppm zu höherem Feld mit sich.

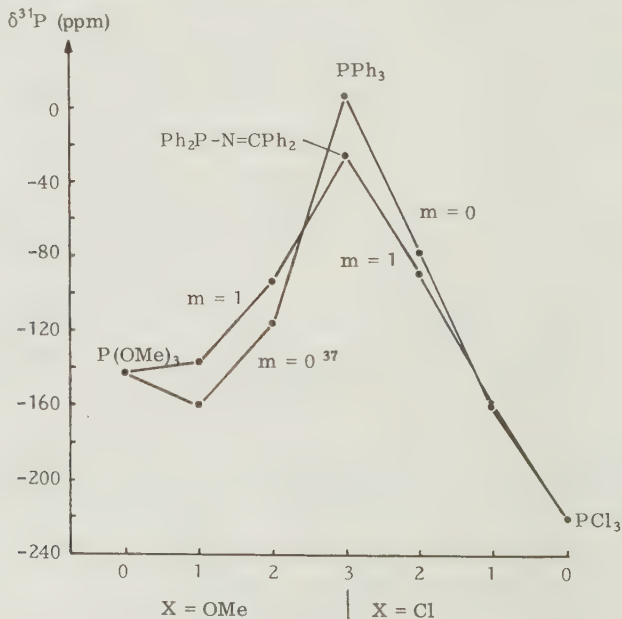


Abb. 1 Chemische Verschiebung des Phosphors in $\text{PX}_{3-n}\text{Ph}_{n-m}(\text{N(CPh)}_2)_m$

Tabelle 3 ^{31}P -NMR-Spektren der Methylenamino-phosphine 3-19, -phosphinsulfide 20-33 und -phosphoniumsalze 34-54, sowie der entsprechenden Ausgangs-Chlorphosphine 1

X^1	X^2	R^1	R^2	X^2 $\text{X}^1 - \text{P} - \text{Cl}$ $\%$ 1	X^2 $\text{X}^1 - \text{P} - \text{N} = \text{C} - \text{R}^2$ 3-19	X^2 $\text{X}^1 - \text{P} - \text{N} = \text{C} - \text{R}^2$ S 20-33	X^2 $\text{X}^1 - \text{P}^{\oplus} - \text{N} = \text{C} - \text{R}^2$ Me 34-54	$\text{X} =$ $\text{J}^{\ominus}$ BPh_4 NO_3
Cl	Cl	Ph	Ph	-219	-159.5	-53.8	-30.3	
Cl	Ph	Ph	Ph	-162	-89.6		-31.8	-32.4
Ph	Ph	Ph	Ph	-80.5	-28.8	-47.6	-30.6	
Ph	Me	Ph	Ph	-86.1	-30.2	-50.9	-37.8	
Me	Me	Ph	Ph	-92.0	-26.5	-54.1	-44.6	
Ph	Ph	Ph	MeO	-80.5	-20.7	-45.2	-28.6	
Me	Me	Ph	MeO	-92.0	-23.8	-50.0	-40.0	
Ph	Ph	Ph	EtO	-80.5	-33.6	-44.6	-28.8	
Me	Me	Ph	EtO	-92.0	-29.4	-49.5	-40.8	
Ph	Ph	EtO	EtO	-80.5	-30.2	-45.7	-26.4	
Ph	Me	EtO	EtO	-86.1	-30.6	-49.4	-41.5	
Me	Me	EtO	EtO	-92.0	-29.7	-48.1	-36.4	
Me	Cl	EtO	EtO	-191				
Cl	Cl	EtO	EtO	-219	-178.0	-48.1		
Ph	MeO	Ph	Ph		-89.9			
MeO	MeO	Ph	Ph		-134.0			
MeO	MeO	EtO	EtO		-138.0	-68.9		

Da $\delta^{31}\text{P}$ vielfach einen brauchbaren Anhaltspunkt für die Nucleophilie des Phosphors bietet, sollte man für Methylenamino-phosphine einen den korrespondierenden Phenylphosphinen entsprechenden nucleophilen Charakter erwarten dürfen. Die beobachtete Alkylierbarkeit bestätigt dies: PhClP-N=CPh_2 reagiert wie PhClP-Ph noch mit Methyljodid, nicht mehr dagegen $\text{Cl}_2\text{P-N=CPh}_2$ und $\text{Cl}_2\text{P-Ph}$.

Die Schwefelung eines Phosphin-Phosphors



wirkt sich auf dessen Abschirmung in Abhängigkeit der Substituenten R unterschiedlich aus. Einem Abschirmungsverlust bei Phosphinen im engeren Sinn ($\text{R} = \text{H, Alk, Ar}$) verbunden mit einer Feldabverschiebung des Phosphorsignals der Phosphinsulfide gegenüber dem der entsprechenden Phosphine, steht ein Abschirmungsgewinn gegenüber, wenn $\text{R} = \text{R}_2\text{N, RO}$ und Hal. Je mehr solcher Reste am Phosphor gebunden sind, desto größer wird i.a. dieser Effekt (Abbildung 2). Analog wirkt sich die Methylierung eines Phosphin-Phosphors aus (Abbildung 3).

Die gleichen Beobachtungen wurden bei der Schwefelung bzw. Methylierung der Methylenamino-phosphine gemacht:

Für X^1 und/oder $\text{X}^2 = \text{MeO, Cl}$ zeigt die Feldaufverschiebung der Phosphorsignale nach der Schwefelung bzw. Methylierung (Tabelle 3) einen Abschirmungsgewinn des Phosphors an, während für alle anderen Methylenamino-phosphine ein Abschirmungsverlust resultiert, der mit steigender $\text{Ph} \rightarrow \text{Me}$ -Substitution stets größer wird (Abbildung 4). Bildet man für die Reihen der Sulfide bzw. Methojodide die Mittelwerte, so erkennt man, daß sich diese zwanglos in die bereits bekannten Reihen einordnen (gestrichelte Linien, Abb. 2 und 3).

Das Abweichen von der Linearität all dieser Beziehungen legt nahe, daß es sich dabei um komplizierte Wechselwirkungen handelt. Neben den zweifelsfrei wichtigen mesomeren spielen sicher auch induktive und sterische Faktoren eine Rolle, die noch der Klärung im einzelnen bedürfen.

Beim Übergang vom Jodid zum Tetraphenylborat schließlich rücken alle $\delta^{31}\text{P}$ -Werte um 0.2 bis 3.1 ppm zu höherem Feld. Auch dieser Effekt wurde schon bei anderen Phosphoniumsalzen beobachtet.³⁹

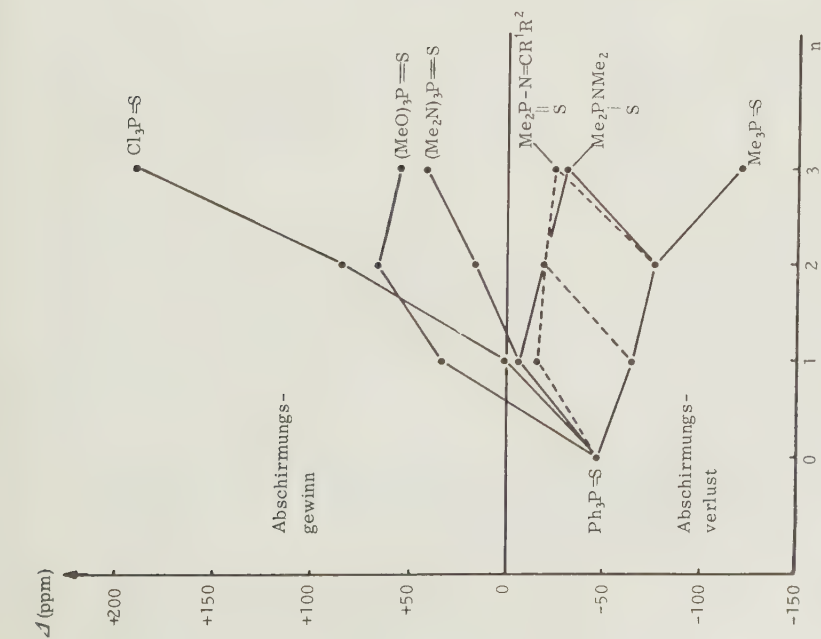


Abb. 2 Verschiebungsänderung Δ beim Übergang vom Phosphin $\text{R}_n\text{Ph}_3-n\text{P}$ zum entsprechenden Sulfid $\text{R}_n\text{Ph}_3-n\text{PS}$ in Abhängigkeit von n und n . (Werte nach Lit. 37, 38 und nach Lit. 36 berechnet)

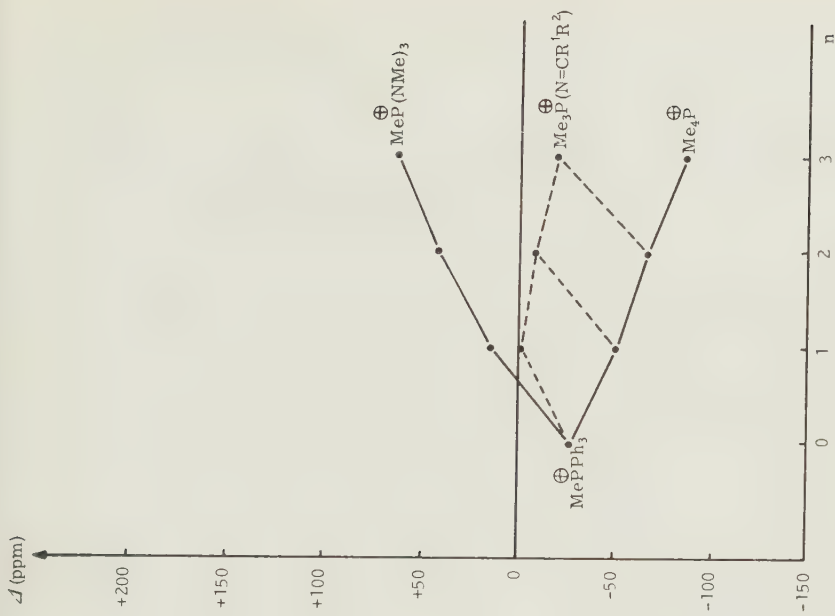


Abb. 3 Verschiebungsänderung Δ beim Übergang vom Phosphin $\text{R}_n\text{Ph}_3-n\text{P}$ zum entsprechenden Methojodid $\text{R}_n\text{Ph}_3-n\text{P}^+\text{Me j}^\ominus$ in Abhängigkeit von n und n . (Werte nach Lit. 37, 38 und nach Lit. 36 berechnet)

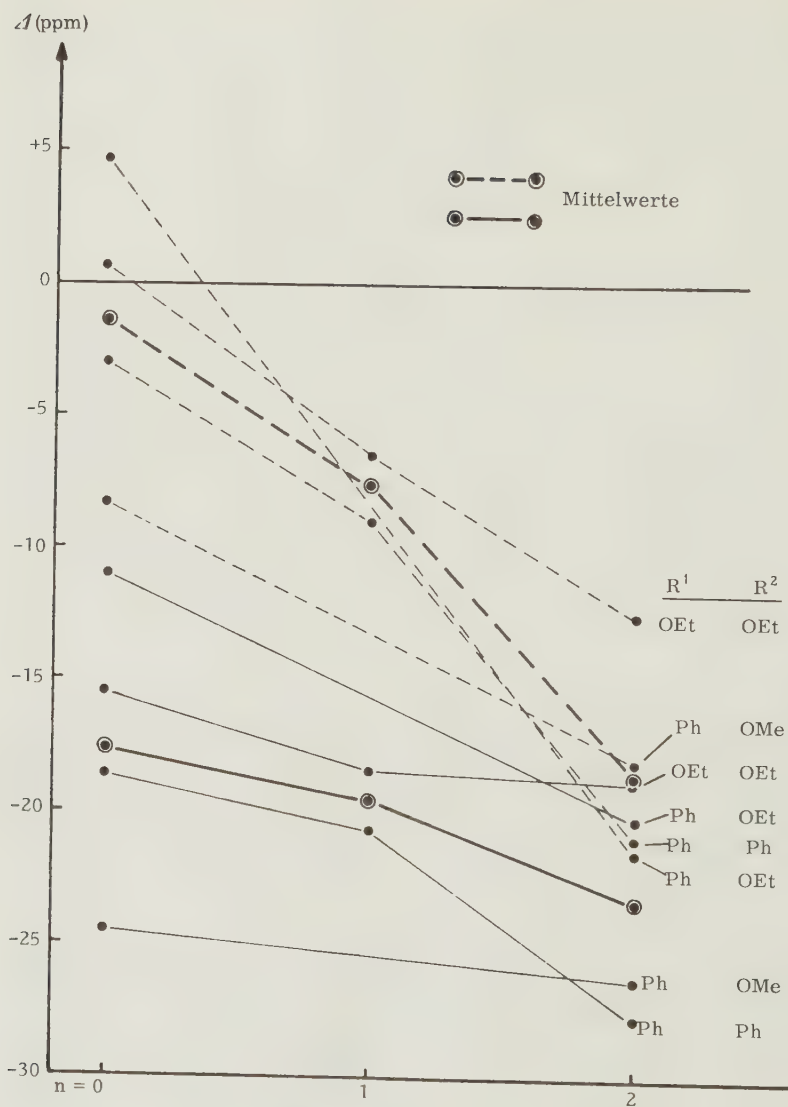


Abb. 4 Verschiebungsänderung Δ beim Übergang vom Methylenamino-phosphin $\text{Me}_n\text{Ph}_2\text{-nP-N=CR}^1\text{R}^2$ zum entsprechenden Sulfid (●—●) und Methojodid (○---○) in Abhängigkeit von R und n.

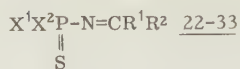
1.5 ¹H-NMR-Spektren

Tabelle 4 ¹H-NMR-Spektren ^{a)} der Chlorphosphine $X^1X^2\text{PCl}$ 1, Imine HNCR^1R^2 2, deren Hydrochloride 2 · HCl und Methylenaminophosphine $X^1X^2\text{P-N=CR}^1\text{R}^2$ 6-19

					δ ¹ H (ppm)			J (Hz)	
	X ¹	X ²	R ¹	R ²	PMe bzw. POMe	COAlk H _α H _β		PCH bzw. POCH	HCCH
<u>1</u>	Ph	Me			-1.77			10.1	
	Me	Me			-1.60			8.7	
	Cl	Me			-2.20			17.9	
<u>2</u>			Ph	MeO		-3.86			
			Ph	EtO		-4.40	-1.33		7.1
			EtO	EtO		-4.09	-1.26		7.3
<u>2 · HCl</u>			Ph	MeO		-4.55			
			Ph	EtO		-4.95	-1.53		7.15
			EtO	EtO		-4.70	-1.47		7.1
<u>6</u>	Ph	Me	Ph	Ph	-1.20			5.1	
<u>7</u>	Me	Me	Ph	Ph	-1.08			4.5	
<u>8</u>	Ph	Ph	Ph	MeO		-4.03			
<u>9</u>	Me	Me	Ph	MeO	-1.12	-3.75		4.8	
<u>10</u>	Ph	Ph	Ph	EtO		-4.52	-1.33		7.1
<u>11</u>	Me	Me	Ph	EtO	-1.15	-4.23	-1.31	3.9	7.0
<u>12</u>	Ph	Ph	EtO	EtO		-4.22	-1.17		7.1
<u>13</u>	Ph	Me	EtO	EtO	-1.11	-4.12	-1.23	5.0	7.2
<u>14</u>	Me	Me	EtO	EtO	-1.31	-4.20	-1.21	4.25	7.3
<u>15</u>	Cl	Me	EtO	EtO	-1.25	-4.16	-1.27	7.0	7.2
<u>16</u>	Cl	Cl	EtO	EtO		-4.34	-1.33		7.1
<u>17</u>	Ph	MeO	Ph	Ph	-3.31			10.6	
<u>18</u>	MeO	MeO	Ph	Ph	-3.56			10.4	
<u>19</u>	MeO	MeO	EtO	EtO	-3.47	-4.22	-1.28	10.8	7.2

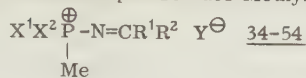
a) Der Ph-Protonenbereich bleibt hier wie bei allen weiteren Verbindungen unberücksichtigt.

Tabelle 5 ^1H -NMR-Spektren der Methylenamino-phosphinsulfide



					δ ^1H (ppm)		J (Hz)	
	X^1	X^2	R^1	R^2	PMe bzw. POMe	CO Alk H_α H_β	PCH bzw. POCH	HCCH
<u>22</u>	Ph	Me	Ph	Ph	-1.92		13.3	
<u>23</u>	Me	Me	Ph	Ph	-1.57		12.4	
<u>24</u>	Ph	Ph	Ph	MeO		-4.06		
<u>25</u>	Me	Me	Ph	MeO	-1.70	-4.17	13.3	
<u>26</u>	Ph	Ph	Ph	EtO		-4.50 -1.45		7.1
<u>27</u>	Me	Me	Ph	EtO	-1.65	-4.28 -1.33	13.1	6.9
<u>28</u>	Ph	Ph	EtO	EtO		-4.22 -1.12		7.1
<u>29</u>	Ph	Me	EtO	EtO	-1.92	-4.23 -1.21	14.0	7.2
<u>30</u>	Me	Me	EtO	EtO	-1.77	-4.25 -1.30	13.7	7.2
<u>31</u>	Cl	Me	EtO	EtO	-1.80	-4.26 -1.30	15.3	7.2
<u>32</u>	Cl	Cl	EtO	EtO		-4.45 -1.39		7.0
<u>33</u>	MeO	MeO	EtO	EtO	-3.67	-4.30 -1.33	13.8	7.1

Tabelle 6 ^1H -NMR-Spektren der Methylenamino-phosphoniumsalze



						$\delta\ ^1\text{H}$ (ppm)			J (Hz)	
	X ¹	X ²	R ¹	R ²	Y	PMe	CO Alk		PCH	HCCH
							H _{α}	H _{β}		
<u>34</u>	Ph	Cl	Ph	Ph	J	-2.02			12.3	
<u>35</u>	Ph	Ph	Ph	Ph	"	-2.66			12.3	
<u>36</u>	Ph	Me	Ph	Ph	"	-2.35			13.9	
<u>37</u>	Me	Me	Ph	Ph	"	-2.11			14.0	
<u>38</u>	Ph	Ph	Ph	MeO	"	-2.62	-4.37		13.0	
<u>39</u>	Me	Me	Ph	MeO	"	-2.10	-4.08		14.0	
<u>40</u>	Ph	Ph	Ph	EtO	"	-2.63	-4.85	-1.53	13.1	7.2
<u>41</u>	Me	Me	Ph	EtO	"	-2.12	-4.55	-1.43	13.9	7.3
<u>42</u>	Ph	Ph	EtO	EtO	"	-2.71	-4.58	-1.33	13.8	7.2
<u>43</u>	Ph	Me	EtO	EtO	"	-2.40	-4.53	-1.35	13.9	7.2
<u>44</u>	Me	Me	EtO	EtO	"	-2.13	-4.45	-1.38	14.1	7.3
<u>45</u>	Ph	Ph	Ph	Ph	BPh ₄	-1.70			13.2	
<u>46</u>	Ph	Me	Ph	Ph	"	-1.51			13.3	
<u>47</u>	Me	Me	Ph	Ph	"	-1.00			13.3	
<u>48</u>	Ph	Ph	Ph	MeO	"	-1.80	-4.13		13.1	
<u>49</u>	Me	Me	Ph	MeO	"	-1.15	-3.92		13.5	
<u>50</u>	Ph	Ph	Ph	EtO	"	-1.75	-4.60	-1.44	12.9	7.2
<u>51</u>	Me	Me	Ph	EtO	"	-1.06	-4.35	-1.37	13.4	7.2
<u>52</u>	Ph	Ph	EtO	EtO	"	-1.85	-4.22	-1.13	13.6	7.3
<u>53</u>	Me	Me	EtO	EtO	"	-1.19	-4.20	-1.23	13.8	7.3
<u>54</u>	Ph	Ph	Ph	Ph	NO ₃ ^{a)}	-2.40			13.7	

a) aufgenommen in MeCN als Lösungsmittel; Standard: TMS (intern)

Von den in den Tabellen 4, 5 und 6 angegebenen $\delta^1\text{H}$ -Werten sind besonders die der α -Protonen der C-Alkoxygruppen instruktiv. Sie geben ein Maß für die elektronische Beanspruchung des Alkoxy-Sauerstoffs. Betrachtet man die drei zur Verfügung stehenden Reihen der P,P-Diphenylverbindungen, so zeigen sie die gleiche Abhängigkeit von den Substituenten am Stickstoff (Abbildung 5).

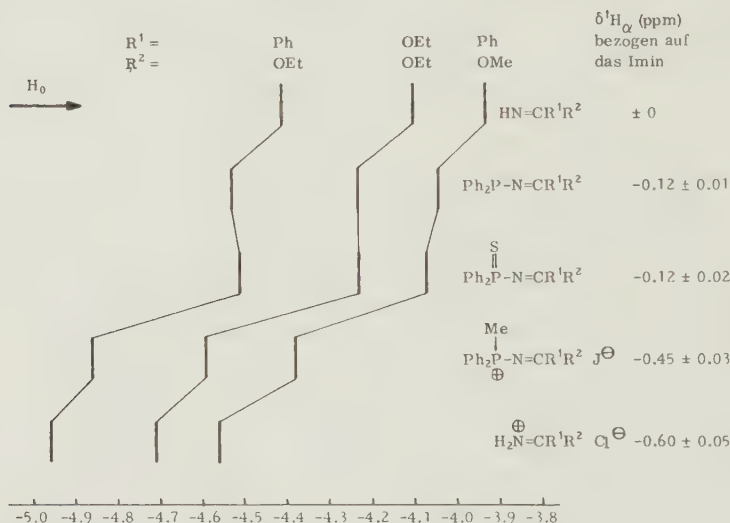
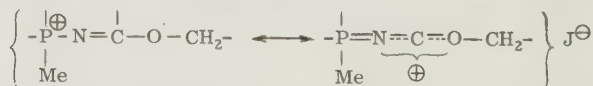


Abb. 5 Chemische Verschiebungen der Alkoxy- α -Protonen

Sowohl für die Methylenamino-phosphine und deren Sulfide als auch für die Methojodide liegen die $\delta^1\text{H}$ -Werte zwischen denen des Imins und seines Hydrochlorids, jeweils nahe an diesen. Während der Diphenylphosphinyl- wie auch der Diphenylthiophosphinylrest nur eine geringe positive Ladung auf dem Stickstoff und der restlichen Molekel induzieren, steigt sie bei der Methylierung des Phosphors im Sinne der Grenzformeln



auf rund 75% der im Iminium-Ion erreichten an. In der in Kap. 1.6 beschriebenen gleichartigen Zersetzung der Methylenamino-phosphoniumjodide und Imidoäther-Hydrochloride findet deren spektroskopisch gefolgte Vergleichbarkeit ihre Bestätigung. Sie unterstreicht zudem die eingangs ausgesprochene Erwartung, daß neben dem Phosphonium-

auch der Phosphinphosphor Acceptorqualität auf den Methylenkohlenstoff überträgt, Methylenamino-phosphine damit 1,3-dipolare Reaktivität besitzen.

Für die P,P-Dimethylphosphorverbindungen stehen dieselben drei Reihen zur Verfügung. Hier ergeben sich von den aufgezeigten Abstufungen der $\delta^1\text{H}$ -Verschiebungen der Alkoxy- α -Protonen allerdings nicht mehr interpretierbare Abweichungen.

Auf die Verschiebung der P-Me-Protonen wirkt sich die Schwefelung bzw. Methylierung des Phosphors noch stärker aus als auf die α -Protonen der C-Alkoxygruppe, wie Tabelle 7 (S. 24) zeigt.

Die zunehmende elektronische Belastung des Phosphors (horizontale Reihen) macht sich in einer Feldabverschiebung der P-Me-Protonen (beim Sulfid um rund 0.6 ppm, beim Methojodid um etwa 1.1 ppm), verbunden mit einer Zunahme der PCH-Kopplung ⁴⁰ von rund 5 Hz bei den Methylenamino-phosphinen über 13.3 Hz bei den Sulfiden zu etwa 13.8 Hz bei den Methojodiden bemerkbar. Betrachtet man die vertikalen Reihen, so erkennt man eine zunehmend schlechtere Abschirmung der P-Me-Protonen mit steigender Me $\rightarrow$ Ph-Substitution. Da letztere aber eine bessere Abschirmung des Phosphors bewirkt, ³⁶ könnte man für diesen Effekt die Anisotropie der Ph-Reste verantwortlich machen. Abbildung 6 (S. 25) veranschaulicht diese Zusammenhänge noch einmal.

Tabelle 7 $\delta^1\text{H}$ -Verschiebungen und PCH-Kopplungen der P-Me-Protonen in der Reihe der Methylenamino-phosphine, -phosphinsulfide und -phosphoniumjodide mit steigender Me $\longrightarrow$ Ph-Substitution

R ¹	R ²	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	J_{PCH} (Hz)	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	J_{PCH} (Hz)	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	J_{PCH} (Hz)
		$\text{Me}_2\text{P-N=CR}^1\text{R}^2$		$\text{Me}_2\text{P-N=CR}^1\text{R}^2$ $\parallel$ S		$\text{Me}_3\text{P-N=CR}^1\text{R}^2$ $\oplus$	
Ph	Ph	-1.08	4.5	-1.57	12.4	-2.11	14.0
Ph	MeO	-1.12	4.8	-1.70	13.3	-2.10	14.0
Ph	EtO	-1.15	3.9	-1.65	13.1	-2.12	13.8
EtO	EtO	-1.11	4.25	-1.77	13.7	-2.13	13.9
		$\text{PhMeP-N=CR}^1\text{R}^2$		$\text{PhMeP-N=CR}^1\text{R}^2$ $\parallel$ S		$\text{PhMe}_2\text{P-N=CR}^1\text{R}^2$ $\oplus$	
Ph	Ph	-1.20	5.1	-1.92	13.3	-2.35	13.9
EtO	EtO	-1.31	5.0	-1.92	14.0	-2.40	13.9
						$\text{Ph}_2\text{MeP-N=CR}^1\text{R}^2$ $\oplus$	
Ph	Ph					-2.66	12.3
Ph	MeO					-2.62	13.0
Ph	EtO					-2.63	13.1
EtO	EtO					-2.71	14.1

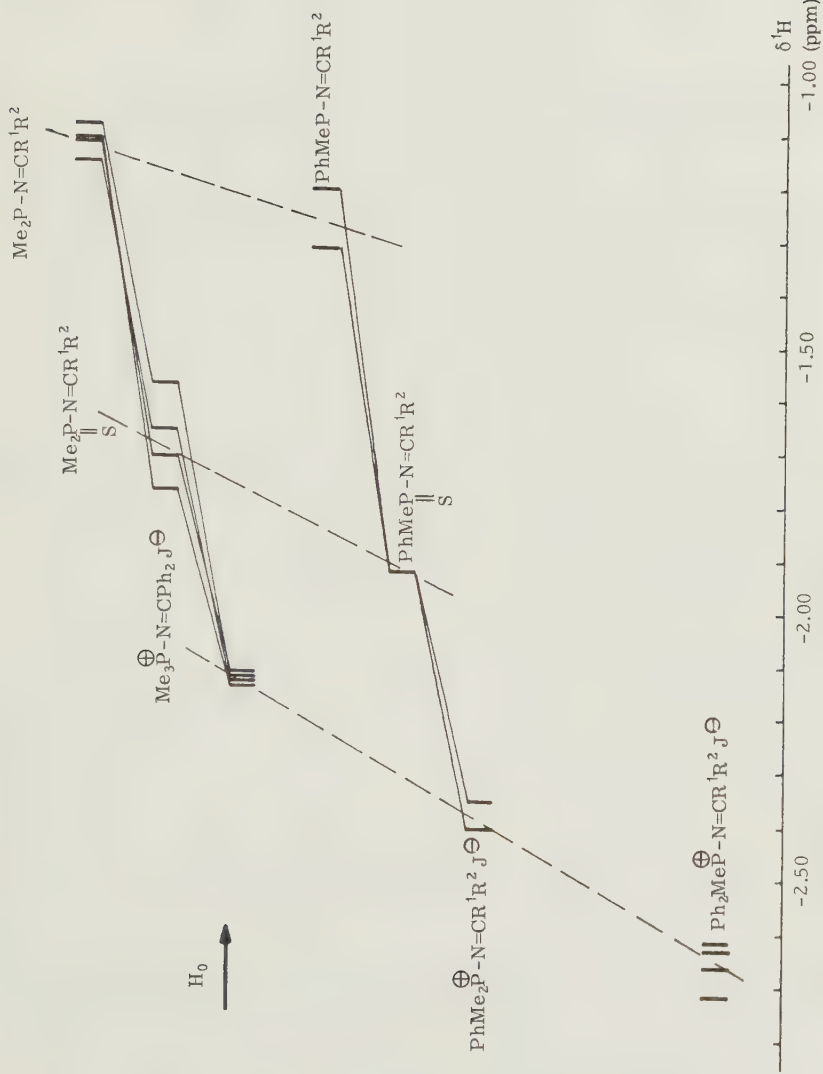


Abb. 6 $\delta^1\text{H}$ -Verschiebung der P-Me-Protonen in der Reihe der Methylaminophosphine, -phosphinsulfide und Methojodide mit steigender Me $\rightarrow$ Ph-Substitution

Wie Tabelle 8 zeigt, wirkt sich eine steigende Ph-Substitution an einem einer Me-Gruppe benachbarten sp^3 -Zentrum auf deren Verschiebung (und PCH-Kopplung) ebenso wie in der Reihe der Methylenamino-Phosphorverbindungen aus.

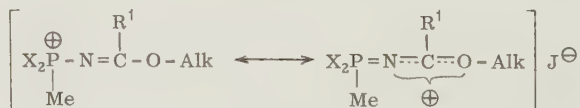
Tabelle 8 ^1H -NMR-Daten ^{a)} von Me-Gruppen an einem sp^3 -Phosphor bzw. -Kohlenstoff bei steigender Ph-Substitution

$\text{Me}_{3-n}\text{Ph}_n\text{P}^+\text{Me } \text{J}^\ominus$	$\delta \text{ Me (ppm)}$	$J_{\text{PCH}} \text{ (Hz)}$	$\text{H}_{3-n}\text{Ph}_n\text{CMe } ^b)$	$\delta \text{ Me (ppm)}$
$n = 0$	-2.47 ^{c)}	14.4	$n = 0$	-0.88 ^{f)}
1	(-2.38) ^{d)}	(13.2) ^{d)}	1	-1.15 ^{e)}
2	-2.88 ^{e)}	14.1	2	-1.59 ^{g)}
3	-3.12 ^{c)}	13.2	3	

a) Standard: TMS (intern) b) Lösungsmittel: CCl_4 c) Lit. ⁴¹ d) Lit. ⁴²; während die anderen Werte dieser Reihe an CDCl_3 -Lösungen gemessen wurden, ist für diesen eine 1:1- $\text{CDCl}_3/\text{MeOH}$ -Lösung verwendet worden. Er ist deshalb für den Vergleich nicht brauchbar. e) eigene Messung f) Lit. ⁴³ g) Lit. ⁴⁴

1.6 Thermische Zersetzung der β -Alkoxy-methylenamino-phosphoniumjodide

Für die potentielle Übertragung der Phosphoniumladung auf den Sauerstoff in den Alkoxy-methylenamino-phosphoniumjodiden



liefert die thermische Zersetzung einen weiteren Beleg. Sie spalten schon bei dem Versuch einer Umkristallisation Alkyljodid ab. Aus den ^1H -NMR-Spektren erhitzter benzolischer Lösungen lassen sich Weg und Ausmaß der Zersetzung entnehmen. Nach einer Stunde in siedendem Benzol ist sie vollständig:



	<u>55</u>	<u>56</u>	<u>57</u>	<u>58</u>	<u>59</u>
X ¹	Ph	Me	Ph	Ph	Me
X ²	Ph	Me	Ph	Me	Me
R ¹	Ph	Ph	EtO	EtO	EtO
Versuch	53	54	55	56	57

Die Tetraphenylborate sind dagegen thermostabil (Kap. 1.3). Erwartungsgemäß bewirkt das Tetraphenylborat-Anion nicht die Entalkylierung wie das nucleophile Jodid-Ion.

Die N-Acylphosphinimine 55-59 fallen nach dem Abziehen von Benzol und Alkyljodid als farblose Öle an. Sie wurden nicht weiter gereinigt und außer durch ihre NMR-Spektren (Tabelle 9) nicht näher charakterisiert.

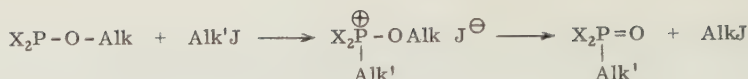
Tabelle 9 NMR-Werte der N-Acylphosphinimine :
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{X}^1\text{X}^2\text{P}=\text{N}-\text{C}-\text{R} \\ | \\ \text{Me} \end{array} \quad \text{55-59}$$

				$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}$ (ppm)		J (Hz)	
	X ¹	X ²	R		PMe	-CO ₂ Alk H _α H _β	PCH	HCCH
<u>55</u>	Ph	Ph	Ph	-20.8	-2.25		13.7	
<u>56</u>	Me	Me	Ph	-29.6	-1.73		13.8	
<u>57</u>	Ph	Ph	EtO	-21.0	-2.20	-4.01 -1.15	13.5	7.25
<u>58</u>	Ph	Me	EtO	-25.2	-1.93	-4.00 -1.17	13.8	7.1
<u>59</u>	Me	Me	EtO	-30.8	-1.70	-4.01 -1.16	13.7	7.1

Die Zersetzung entspricht einerseits dem bekannten Zerfall der Imidoäther-hydrochloride ⁴⁵

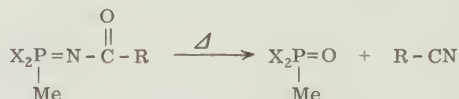


andererseits dem zweiten Schritt der alkyljodid-katalysierten Michaelis-Arbusov-Umlagerung ⁹

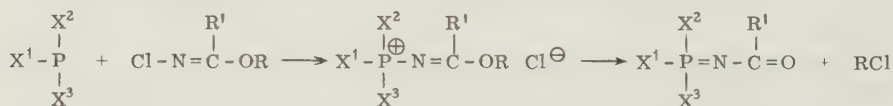


Mit X = Ph ist hierbei die Alkoxyphosphonium-Zwischenstufe im Gegensatz zu den Verbindungen 38, 40, 42 und 43 nicht isolierbar. Die in diesen zwischen den Phosphor und die Alkoxygruppe tretende -N=CR- -Gruppierung mindert die Ladungsübertragung auf den Sauerstoff und damit das Alkylierungspotential des Kations. Erst mit X = Alk wird auch die Zwischenstufe der Michaelis-Arbusow-Umlagerung faßbar ⁴⁶ und gleicht dann in ihrer Zersetzungsgeschwindigkeit ⁴⁷ etwa den Verbindungen 38, 40, 42 und 43.

Auch die entstehenden N-Acylphosphinimine sind thermisch noch nicht stabil. In an sich bekannter Weise ⁴⁸ zersetzen sie sich bei weiterem Erhitzen in das Phosphinoxid:



N-Acylphosphinimine wurden auch aus N-Chlor-carbonsäureimiden und P^{III}-Verbindungen über teilweise isolierte Methylenamino-phosphoniumsalze dargestellt: ⁴⁹



Der gleiche Weg wurde zur Darstellung des für einen Spektrenvergleich benötigten P.P.P-Triphenyl-N-äthoxycarbonylphosphinimins 62 gewählt. Je nach den Versuchsbedingungen konnte das Methylenamino-phosphoniumchlorid 60 isoliert (Versuch 58) und in bekannter Weise (Kap. 1.3) in das Tetraphenylborat 61 übergeführt (Versuch 59) oder ohne Isolierung zu 62 zersetzt werden (Versuch 60).

62 fällt beim Rückflußkochen in Äther als kristalline Substanz mit einer Ausbeute von 75% an. ¹H-NMR-spektroskopisch wurde die Halbwertszeit der Zersetzungsreaktion 60 → 62 in Methylenchlorid bei 37° zu etwa 20 Minuten ermittelt. Die NMR-Werte von 60-62 sind in Tabelle 10 angegeben.

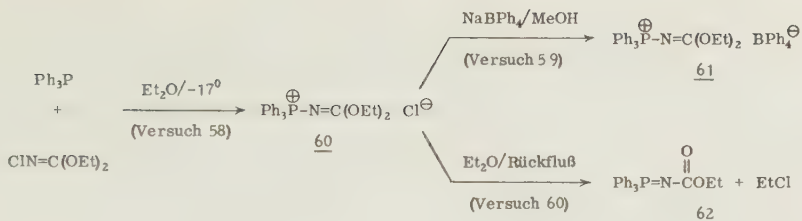
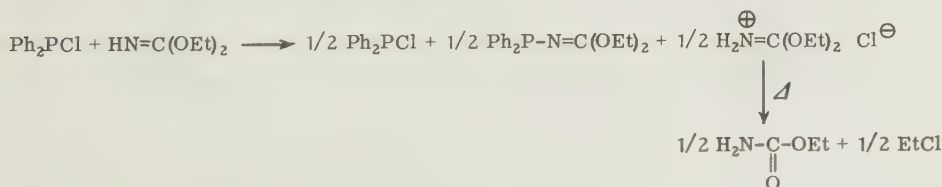


Tabelle 10 NMR-Daten der Phosphoniumsalze 60 und 61, sowie des Phosphinimins 62

	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}$ (ppm) H_α	COAlk H_β	J_{HCCH} (Hz)
<u>60</u>		-4.60	-1.23	7.3
<u>61</u>	-26.4	-4.34	-1.12	7.35
<u>62</u>	-19.7	-4.00	-1.10	7.25

Ein Spektrenvergleich der Phosphoniumsalze mit den N-Acylphosphinimininen zeigt, daß mit der Ladungslöschung auf dem Phosphoratom eine charakteristische Feldaufverschiebung sämtlicher Signale verbunden ist. Insbesondere steigt die Verschiebung der verbleibenden Alkoxy- α -Protonen etwa auf den Wert an, der ihm im Äthylurethan, dem Thermolyseprodukt des Imidokohlensäure-diäthylester-hydrochlorids, bzw. im Imin selbst zukommt, wie Abbildung 7 (S. 30) zeigt.

Das Äthylurethan wurde bei einer 1:1-Umsetzung von Ph_2PCl mit HN=C(OEt)_2 gewonnen (Versuch 61). Dabei setzt sich nur die Hälfte des Diphenylchlorphosphins mit dem Imin um. Im ^{31}P -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches erkennt man die Signale von Ph_2PCl (-80.5 ppm) und $\text{Ph}_2\text{P=N=C(OEt)}_2$ (-30.2 ppm) im Verhältnis 1:1. Unterwirft man das Reaktionsgemisch einer Sublimation, so isoliert man das Äthylurethan in praktisch quantitativer Ausbeute. Seine Entstehung erklärt sich aus der thermischen Zersetzung des Imidokohlensäurediäthylester-hydrochlorids:



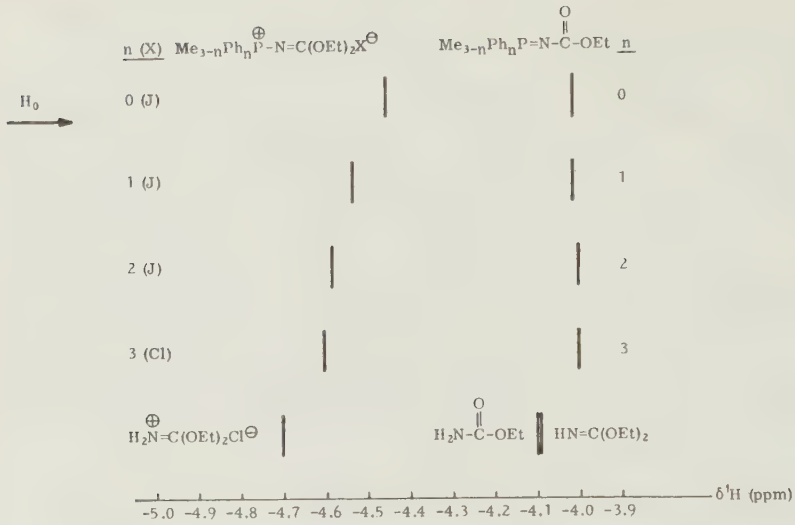
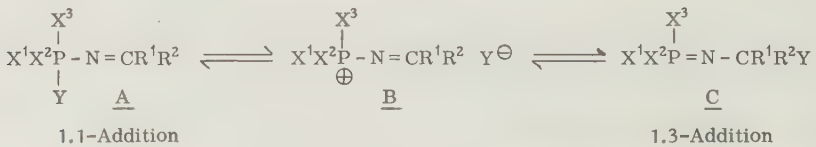


Abb. 7 Feldaufverschiebung des Signals der Alkoxy- α -Protonen bei der Löschung der positiven Ladung des mesomeren Systems

Auch die $\delta^{31}\text{P}$ -Werte und die Verschiebungen der Signale der P-Me-Gruppen ändern sich in charakteristischer Weise. Hierauf wird in Kap. 1.7 eingegangen.

1.7 Die Assoziation des Anions bei Methylenamino-phosphoniumsalzen

Erwartungsgemäß reicht die nucleophile Aktivität des Jodid-Ions ($\text{Y} = \text{J}$) bei den Methylenamino-phosphoniumjodiden für eine Assoziation des Anions nicht aus (Kap. 1.5). Sie wäre jedoch denkbar und könnte an zwei Stellen eintreten:



Die Form A entspräche insgesamt einer 1.1-Addition von Methyljodid ($X^3 = \text{Me}$, $Y = \text{J}$), C einer 1.3-Addition.

In der Literatur hingegen finden sich bei analogen Systemen Beispiele für die Strukturen A und C, wie Tabelle 11 zeigt.

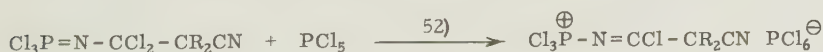
Tabelle 11 Systeme mit möglicher Anion- Assoziation $\underline{A} \rightleftharpoons \underline{B} \rightleftharpoons \underline{C}$

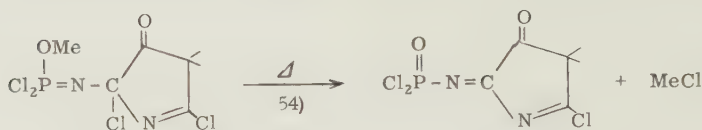
X^1	X^2	X^3	R^1/R^2	Y	Struktur	Lit.
Ph	Ph	Ph	$= \text{CPh}_2$	Cl	<u>C</u>	50)
Cl	Cl	Cl	$= \text{CClR}$	Cl	<u>C</u>	51)
Cl	Cl	Cl	Cl/CCl_3	Cl	<u>C</u>	51)
Cl	Cl	Cl	$\text{Cl}/\text{CR}_2\text{CN}$	Cl	<u>C</u>	52)
Cl	Cl	OAlk	Cl/CCl_3	Cl	<u>C</u>	53)
Cl	Cl	OMe		Cl	<u>C</u>	54)
Cl	Cl	Cl	$\text{R}/\text{N}=\text{PCl}_3$	SbCl_6	<u>B</u>	55)
Cl	Cl	Cl	$\text{R}/\text{N}=\text{PCl}_3$	Cl, PCl_6	<u>B</u>	56)
Ph	Ph	Ph	$\text{R}/\text{N}=\text{PPh}_3$	Cl	<u>B</u>	57)
Cl	Cl	Cl	R/R'	CN	<u>C</u>	58)
Cl_3C	Cl_3C	Cl	$=\text{O}$	Cl	$(\underline{B}) \underline{A} \rightleftharpoons \underline{C}^{\text{a) b)}}$	59)
Cl	Cl	Cl	Cl/NR_2	Cl	$(\underline{B}) \underline{A}^{\text{b)}}$	60)

a) temperaturabhängiges Gleichgewicht

b) Für die in diesen Fällen formulierte Phosphoranstruktur A werden keine Belege, insbesondere keine $\delta^{31}\text{P} \gg 0$ -Werte ¹²⁸ genannt. Da im PCl_5 bereits der Austausch eines Chlors gegen einen Aminorest die Pentakoordination vollständig verhindert, ⁶¹ wird auch hier statt A jeweils die Struktur B wahrscheinlich.

Der Strukturnachweis erfolgt IR- bzw. ^{31}P -NMR-spektroskopisch. Wenn sich in den ersten Fällen auch spektroskopisch nur die Form C erkennen läßt, bezeugen Reaktionen doch auch hier eine anionische Beweglichkeit von Y im Sinne von B, z.B.





Versetzt man Methylenamino-phosphoniumjodid mit der äquimolaren Menge Silbercyanid in Acetonitril, so bildet sich nach kurzer Zeit ein quantitativer Niederschlag von Silberjodid. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der entstandenen gelben, zähflüssigen Öle bestätigt die Assoziation des Cyanid-Ions - im Gegensatz zu dem auf ähnliche Weise eingeführten Nitrat-Ion (Kap. 1.3) - an der 3-Position:



63-65

	<u>63</u>	<u>64</u>	<u>65</u>
X ¹	Ph	Ph	Me
X ²	Ph	Me	Me
Versuch	62	63	64

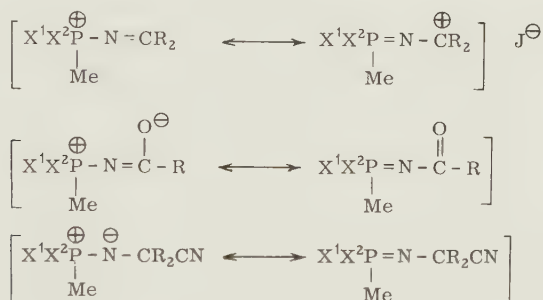
In Tabelle 12 sind die NMR-Daten der Verbindungen 63-65 zum Vergleich neben denen von 35-37 und 57-59 angegeben.

Tabelle 12 Vergleich der NMR-Daten der Methylenamino-phosphoniumjodide 35-37, N-Äthoxycarbonyl-phosphinimine 57-59 und N-Alkyl-phosphinimine 63-65

		$\text{X}^1\text{X}^2\text{P}^+(\text{Me})=\text{N}=\text{CPh}_2 \text{J}^-$ <u>35-37</u>			$\text{X}^1\text{X}^2\text{P}(\text{Me})=\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OEt}$ <u>57-59</u>			$\text{X}^1\text{X}^2\text{P}(\text{Me})=\text{N}-\text{CPh}_2\text{CN}$ <u>63-65</u>		
X ¹	X ²	δ ³¹ P	δ ¹ H (PMe)	J _{PCH}	δ ³¹ P	δ ¹ H (PMe)	J _{PCH}	δ ³¹ P	δ ¹ H (PMe)	J _{PCH}
Ph	Ph	-31.8	-2.66	12.3	-21.0	-2.20	13.5	-6.7	-1.76	12.8
Ph	Me	-39.2	-2.35	13.9	-25.2	-1.93	13.8	-9.3	-1.53	12.7
Me	Me	-47.5	-2.11	14.0	-30.8	-1.70	13.7	-14.2	-1.35	12.7

In Abbildung 8 ist die Verschiebung der P-Me-Protonen gegen die Phosphorverschiebung der Verbindungen aus Tabelle 12 aufgetragen. Man erkennt deutlich die anwachsende Abschirmung sowohl des Phosphors als auch der P-Me-Protonen bei zunehmender Ladungs-löschung auf den Phosphoratom (ausgezogene Linien).

Sie kommt durch eine im Sinne der rechten Grenzformel zunehmend begünstigte (pd) π -Stabilisierung zustande:



Innerhalb einer Verbindungsklasse (gestrichelte Linien) erkennt man wieder die schon früher aufgezeigte Tendenz (Kap. 1.5), die mit der steigenden $\text{Me} \rightarrow \text{Ph}$ -Substitution einhergeht: einer schlechteren Abschirmung der P-Me-Protonen steht eine bessere Abschirmung des Phosphors gegenüber.

Nachdem schon die spektroskopischen Daten der Methylenamino-phosphine auf deren 1,3-dipolare Aktivität hingewiesen hatten (Kap. 1.5), belegt die in diesem Kapitel behandelte zweistufige Reaktionsfolge nun den 1,3-dipolaren Charakter dieser neuen Verbindungsklasse auch chemisch. Die folgenden Kapitel sind dem typischen Reaktionsverhalten der 1,3-Dipole, der 1,3-dipolaren Cycloaddition, hier der Methylenamino-phosphine, gewidmet.

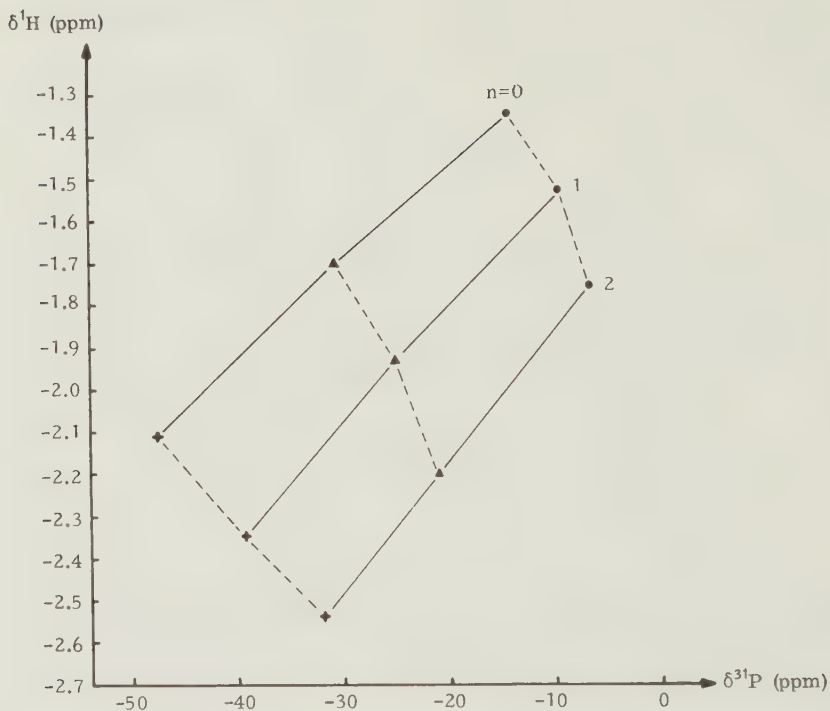
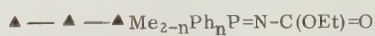
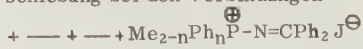


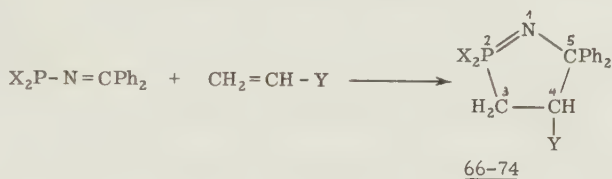
Abb. 8 Verschiebung der P-Me-Protonen in Abhängigkeit der Phosphorverschiebung bei den Verbindungen



2 1.3-dipolare Cycloadditionen mit einfach aktivierten Olefinen

2.1 Δ^1 -1,2-Azaphospholine

Methylenamino-phosphine $X_2P-N=CPh_2$ reagieren mit elektrophilen Olefinen (Acrylsäurederivaten, Methylvinylketon) zu stabilen 1:1-Addukten:

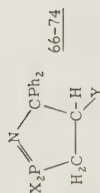


	<u>66</u>	<u>67</u>	<u>68</u>	<u>69</u>	<u>70</u>	<u>71</u>	<u>72</u>	<u>73</u>	<u>74</u>
X	Ph	Ph	Ph	Me	Me	Me	MeO	MeO	MeO
Y	CN	CO ₂ Me	COMe	CN	CO ₂ Me	COMe	CN	CO ₂ Me	COMe
Versuch	65	66	67	68	69	70	71	72	73

Mit Ausnahme von 73 sind die Produkte kristallin und im Gegensatz zu den leicht löslichen, gelben Ausgangsverbindungen farblos und verhältnismäßig schwer löslich. Die Reaktion verläuft unter milden Bedingungen mit Ausbeuten zwischen 60 und 90%.

Die ¹H-NMR-Spektren der Cycloaddukte (Tabelle 13) lassen aufgrund der charakteristischen Werte für J_{PCH} und J_{PCCH} erkennen, daß das Olefin über die Methylengruppe an den Phosphor gebunden ist. Dennoch erlangt die ehemals olefinische CC-Bindung im Addukt keine freie Drehbarkeit, wie aus der Nichtäquivalenz der beiden Methylenprotonen hervorgeht. Überdies sind auch die phosphorgebundenen Reste X nicht mehr äquivalent. Die Abbildungen 9-11 zeigen charakteristische ¹H-NMR-Spektren.

Tabelle 13 NMR-Daten der Δ^1 -1,2-Azaphospholine



		$\delta^1\text{H}$ (ppm)				J (Hz)			
X	Y	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	Me (X) ^c	CH ₂ ^{a)} cis trans	CH	Me (Y)	PCH bzw. POCH	PCH ₂ cis trans	HCH HCH ₂ cis trans
<u>66</u>	Ph	-48.2		-2.88 ^{b)}	-4.27			7.5 7.5	(15 ± 1) 6.0 5.6
<u>67</u>	Ph			-2.78	-4.33	-2.98		8.1 8.2	14.9 7.3 4.0
<u>68</u>	Ph			-2.77 ^{b)}	-4.31	-1.33		8.0 7.4	(15 ± 1) 6.5 3.2
<u>69</u>	Me	-48.5	-1.26	-2.30	-4.22		13.0 13.5	8.0 6.1	15.3 6.7 3.5
<u>70</u>	Me	-40.1	-1.08	-2.04	-4.18	-3.02	12.9 13.9	8.6 6.6	23.1 14.7 7.3 1.9
<u>71</u>	Me	-52.0	-0.98	-1.90	-4.36	-1.28	12.2 13.6	9.6 6.8	14.3 6.4 1.4
<u>72</u>	MeO	-75.0	-3.40	-2.33 ^{b)}	-4.18		11.9 12.0	6.5 5.2	(15 ± 1) 6.5 5.2
<u>73</u>	MeO	-75.9	-3.20	-2.02	-4.28	-2.98	11.8 11.5	14.1 14.6	15.5 7.8 3.5
<u>74</u>	MeO	-76.4	-3.21	-1.93	-4.40	-1.32	11.2 11.1	14.4 14.6	14.8 6.8 2.3
Signalaufspaltung		A ³ X (A') ³ X A B X							

a) Die Signale der beiden Methylenprotonen wurden aufgrund der Annahme $J_{\text{HCH(cis)}} > J_{\text{HCH(trans)}}$ in Übereinstimmung mit der Karplus-Regel ⁶³ und den Ergebnissen von NMR-Messungen an anderen Fünfring-Heterocyclen zugeordnet ^{64, 65}. cis und trans beziehen sich hier auf die Stellung gegenüber dem Proton an C⁵.

b) Die angegebenen δ -Werte sind unter der Annahme $J_{\text{HCH}} = (15 \pm 1)$ Hz berechnet.

c) Für die X-Methylprotonen war eine Zuordnung nicht möglich.

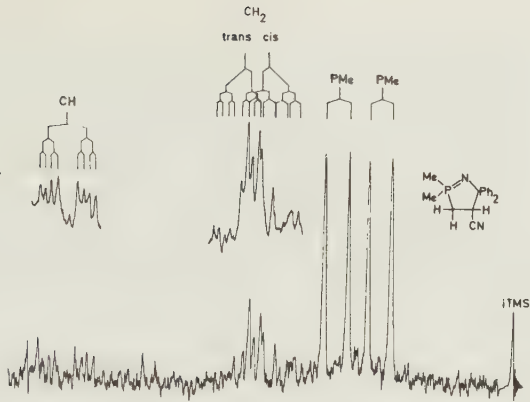


Abb. 9 ¹H-NMR-Spektrum von 69

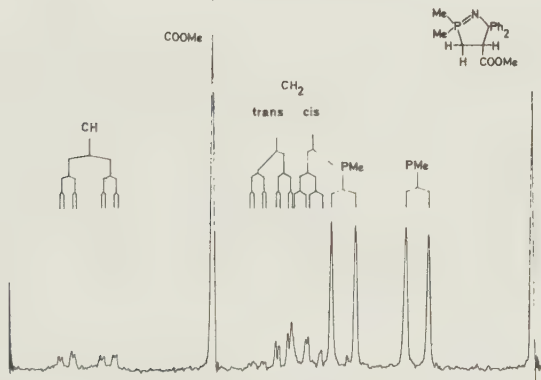


Abb. 10 ¹H-NMR-Spektrum von 70

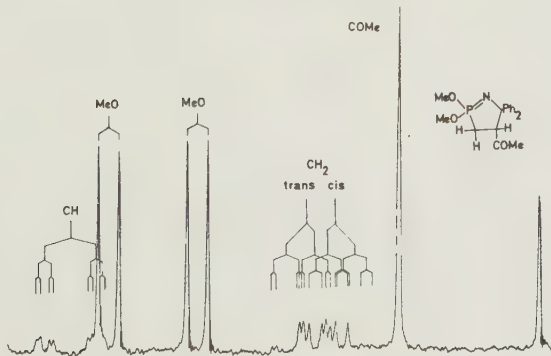
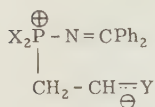


Abb. 11 ¹H-NMR-Spektrum von 74

Die Möglichkeit, daß es sich bei den Produkten um offenkettige Betaine



handelt, kann damit ausgeschlossen werden. In der Betainform müßten die beiden Reste X und die beiden Methylenprotonen der zentralen $\text{X}_2\text{P}-\text{CH}_2$ -Gruppe jeweils äquivalent sein. Außerdem ergeben nur zweifach aktivierte Olefine wie Dicyanäthylen u.ä. mit

Triaryl- oder Trialkylphosphinen noch beständige Betaine,⁶² nicht aber die hier verwendeten. Als Zwischenstufe der Cycloaddition ist die Betainform jedoch zunächst noch in Betracht zu ziehen. (Kap. 7)

Die ^{31}P -Verschiebung der Δ^1 -1.2-Azaphospholine, die - soweit meßbar - zwischen -40.1 und -76.4 ppm liegt, ist ein Beleg für die monomere Struktur der neuen Fünfring-Phosphazene. Außerdem sollten dimere Produkte für die P-Me-Gruppen bei $\text{X} = \text{Me}$ $\text{A}_3\text{XX}'\text{A}_3'$ -Spektren zeigen. Dies ist nicht der Fall.

Wegen der Nichtäquivalenz der beiden PX_2 -Gruppen erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum von 69-74 für die beiden Reste am Phosphor immer zwei Dubletts, die sich hinsichtlich ihrer Verschiebung jeweils deutlich voneinander unterscheiden. Ein Vergleich (Tab. 14) zeigt, daß diese Verschiebungsdifferenz weniger vom Substituenten X am Phosphor selbst als vielmehr von Y an C^4 in bestimmter Weise abhängt: Für $\text{Y} = \text{COMe}$ ist sie etwa doppelt so groß wie für $\text{Y} = \text{CN}$, während der Wert für $\text{Y} = \text{CO}_2\text{Me}$ etwa in der Mitte zwischen beiden liegt.

Tabelle 14 Verschiebungsdifferenz Δ (in ppm) der beiden PX_2 -Dubletts

	$\Delta = \delta \text{Me}_{\text{cis}} - \delta \text{Me}_{\text{trans}} $	
Y	PMe_2	P(OMe)_2
CN	0.41	0.42
CO_2Me	0.52	0.58
COMe	0.80	0.84

Außerdem geht aus Tabelle 13 hervor, daß im Falle $X = \text{Me}$ die Me-Gruppe bei höherem Feld immer die kleinere PCH-Kopplung zeigt. Die $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungen unterscheiden sich dabei immerhin um $1,0 \pm 0,5$ Hz. Die $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplungen für $X = \text{OMe}$ zeigen dagegen keine Abhängigkeit mehr und unterscheiden sich nur noch um $0,2 \pm 0,1$ Hz.

Auch für die Methylengruppe erkennt man aus Tabelle 13 bestimmte Gesetzmäßigkeiten. So erscheint das Signal des cis-Protons stets bei höherem Feld als das des trans-Protons. Für eine Verschiebungsdifferenz von 0.24 bis 0.44 ppm sind dabei die AB-Subspektren des ABMX-Systems zu erkennen (Abb. 9-11), nicht mehr dagegen bei 66, 68 und 72 mit einer Differenz von nur mehr $0,06 \pm 0,01$ ppm. Die Verschiebungen der Methylenprotonen sind dann wie bei Tabelle 13 (Legende b) angegeben berechnet.

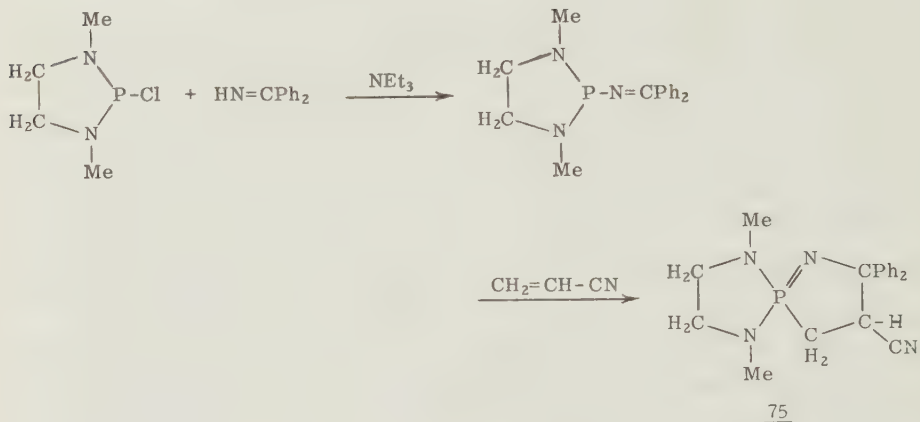
Ein vicinaler elektronenziehender Rest Y an C^4 zeitigt also in cis-Stellung zum Methylenproton an C^3 einen Abschirmungsverlust. Vicinale phosphorständige Ph-Reste üben denselben Effekt, allerdings in viel größerem Maße aus: Gegenüber den P,P-Dimethyl- und -Dimethoxy-azaphospholinen rücken die cis-Methylenprotonen bei den P,P-di-phenyl-substituierten Azaphospholinen um rund 0.7 ppm, die trans-Methylenprotonen noch um etwa 0.5 ppm zu tieferem Feld (Kap. 1.5 und 1.7). Ähnliche Substituenteneffekte wurden bei den analogen Fünfringsystemen der Pyrazolin- und Isoxazolinreihe gefunden.⁶⁴

Für die Verschiebung des Protons an C^4 , dessen Signal zwischen -4.18 und -4.40 ppm erscheint, ist keine Tendenz erkennbar. Auch auf die Verschiebungen der Y-Protonen haben die Substituenten am Phosphor wenig Einfluß; die COMe-Gruppe erscheint als Singulett bei -1.28 bis -1.33 ppm, die CO_2Me -Gruppe bei -2.98 bis -3.02 ppm.

Wie allgemein ist auch bei den Azaphospholinen $J_{\text{PCCH}} > J_{\text{PCH}}$. Bei 69-71 zeigen die im Vergleich zu den exocyclischen immer kleineren endocyclischen PCH-Kopplungen den erwartungsgemäß kleineren s-Charakter der PC-Bindungen im Fünfring an.

Diese Überlegung gilt aber nur unter der in erster Näherung gültigen Annahme, daß die Hybridisierungen der CH-Bindungen bei den exo- und endocyclischen C-Atomen gleich sind. Der genannte Effekt zeigt sich bei allen weiteren dargestellten Fünfring-Phosphazenen (Kap. 2.2, 3.3). Für die im Vergleich zu den restlichen Azaphospholinen großen endocyclischen PCH-Kopplungen bei 73 und 74 konnte bisher keine Erklärung gefunden werden.

Die nachstehende Reaktionsfolge zeigt, daß auch komplizierter aufgebaute Azaphospholine wie die spirocyclische Verbindung 75 auf dem Wege einer 1,3-dipolaren Cycloaddition zugänglich sind (Versuch 74):



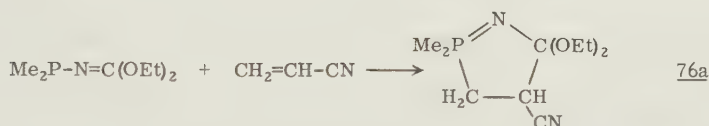
In diesem Fall wurde das Methylenamino-phosphin nicht isoliert und charakterisiert. 75 zeigt im Phosphorspektrum (Lösungsmittel: CDCl_3 ; Standard: 85% H_3PO_4 (extern)) ein Signal bei -61.3 ppm. Im Protonenspektrum (Lösungsmittel: CDCl_3 ; Standard: i-TMS) erscheinen die Signale zweier verschiedener NMe-Gruppen bei -1.98 ppm ($J_{\text{PNCH}} = 12.3$ Hz) und -2.92 ppm ($J_{\text{PNCH}} = 11.8$ Hz). Das Methin-Proton zeigt ein Dublett mit zwei breiten, nicht weiter aufgelösten Linien bei -4.90 ppm ($J_{\text{PCCH}} = 28.8$ Hz). Schließlich liegt zwischen -2.5 und -3.8 ppm ein 6-Protonen-Multipllett, das den 3 · 2 Methylenprotonen zuzuordnen ist.

Über weitere Umsetzungen von racemischen $\text{X}^1\text{X}^2\text{P}-\text{N}=\text{CPh}_2$ mit Acrylsäurederivaten bzw. von $\text{X}_2\text{P}-\text{N}=\text{CPh}_2$ mit trans-aktivierten Olefinen zu Azaphospholinen vgl. Kap. 7.

Die Δ^1 -1,2-Aza- P^{V} -phospholine 66-75 sind die ersten cyclischen Phosphazene mit weniger als sechs Ringgliedern. Die bisher auf anderem Wege dargestellten Fünfringphosphazene liegen nicht als solche, sondern als tricyclische Dimere vor. ^{66,67}

2.2 3H-1,2-Azaphosphole

Auch die Umsetzung des Diäthoxy-methylenamino-phosphins $\text{Me}_2\text{P}-\text{N}=\text{C}(\text{OEt})_2$ mit Acrylnitril in trockenem Äther führt zu einem kristallinen Produkt. Überraschenderweise zeigt aber dessen ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 12), daß die Verbindung eine größere Symmetrie aufweist, als dem entsprechenden Δ^1 -1,2-Azaphospholin 76a zukommen kann:



Die beiden P-Me-Gruppen wie auch die beiden Methylenprotonen erweisen sich nämlich als identisch, während das Proton an C^4 ganz fehlt. Das Signal der Methylengruppe ist dementsprechend nur ein Dublett bei -3.05 ppm mit $J_{\text{POCH}} = 11.2$ Hz. Schließlich lehrt die Integration, daß das Quadruplett bei -4.28 ppm und das Triplet bei -1.28 ppm nur einer einzigen Äthoxygruppe pro Molekül zukommen können. Die Azaphospholinstruktur 76a aber würde zwei verschiedene Äthoxysignale erfordern.

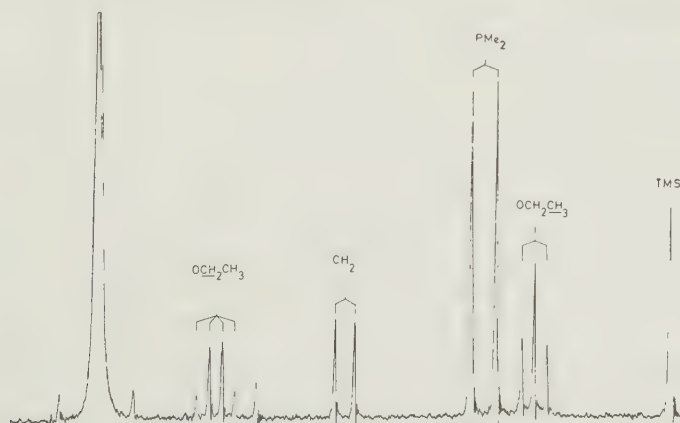


Abbildung 12 ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts von $\text{Me}_2\text{P}-\text{N}=\text{C}(\text{OEt})_2$ und Acrylnitril (76)

Diese spektroskopischen Befunde lassen sich nur durch die Annahme deuten, daß das entstandene Azaphospholin 76a sofort unter Abspaltung von Äthanol zum entsprechenden 3H-1.2-Aza-P^V-phosphol 76 abreagierte:



76 ist nun bezüglich der Ringebene symmetrisch und kann damit das ¹H-NMR-Spektrum erklären.

Die genannte Reaktion läßt sich verallgemeinern und auf eine ganze Reihe von Dipolarophilen anwenden. Es eignen sich Acryl-, Croton- und Zimtsäurederivate gleichermaßen wie α,β-ungesättigte Ketone (Vinylmethylketon, Benzalacetone, Benzalacetophenon und Dibenzalacetone). In keinem Fall ist dabei unter den relativ milden Reaktionsbedingungen (Äther, 0-20°) ein Primäraddukt der Cycloaddition wie 76a faßbar. Es entstehen vielmehr sofort die 5-Äthoxy-3H-1.2-azaphosphole in 60 bis 80proz. Ausbeute:



	R	Y	Versuch		R	Y	Versuch
<u>76</u>	H	CN	75	<u>82</u>	Ph	CN	81
<u>77</u>	H	CO ₂ Me ^{a)}	76	<u>83</u>	Ph	CO ₂ Me	82
<u>78</u>	H	COMe	77	<u>84</u>	Ph	CO ₂ Et	83
<u>79</u>	Me	CN	78	<u>85</u>	Ph	COMe	84
<u>80</u>	Me	CO ₂ Me	79	<u>86</u>	Ph	COPh	85
<u>81</u>	Me	CO ₂ Et	80	<u>87</u>	Ph	CO-CH=CH-Ph	86

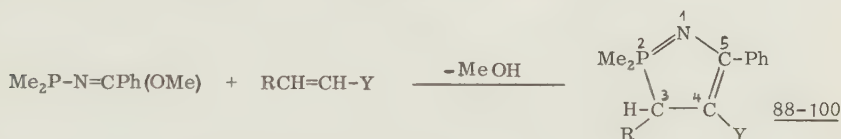
a) Die Umsetzung von Me₂P=N=C(OC₂H₅)₂ mit Acrylsäureäthylester verlief dagegen nicht nach dem angegebenen Schema. Es entstand ein durch sein ¹H-NMR-Spektrum nicht identifizierbares gelbes Öl.

Eine Abspaltung von Äthanol aus dem Primäraddukt war, wenn auch nicht unter so milden Bedingungen, zu erwarten. Sie wird durch die Aktivierung des Protons an C⁴ durch

die benachbarte elektronenziehende Gruppe Y ermöglicht und sicher durch die Entstehung eines konjugierten Systems in den 3H-1.2-Azaphospholen begünstigt. Solche HX-Abspaltungen sind aus der Chemie organischer Heterocyclen bekannt. ^{68,107}

Je nach der Länge des konjugierten Systems sind die 3H-1.2-Azaphosphole farblose bis intensiv gelb fluoreszierende, wohlkristalline Verbindungen.

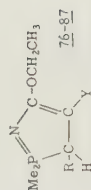
Völlig analog reagiert das β -Methoxymethylenamino-phosphin $\text{Me}_2\text{P}=\text{N}=\text{CPh}(\text{OMe})$ und ergibt eine Reihe von 5-Phenyl-3H-1.2-azaphospholen 88-100:



	R	Y	Versuch		R	Y	Versuch
<u>88</u>	H	CN	87	<u>95</u>	Ph	CN	94
<u>89</u>	H	CO ₂ Me	88	<u>96</u>	Ph	CO ₂ Me	95
<u>90</u>	H	CO ₂ Et	89	<u>97</u>	Ph	CO ₂ Et	96
<u>91</u>	H	COMe	90	<u>98</u>	Ph	COMe	97
<u>92</u>	Me	CN	91	<u>99</u>	Ph	COPh	98
<u>93</u>	Me	CO ₂ Me	92	<u>100</u>	Ph	CO-CH=CH-Ph	99
<u>94</u>	Me	CO ₂ Et	93				

Die Reaktion des β -Äthoxymethylenamino-phosphins $\text{Me}_2\text{P}=\text{N}=\text{CPh}(\text{OEt})$ mit Acrylnitril verläuft ebenfalls unter Abspaltung von Alkohol und Bildung des 3H-1.2-Azaphosphols 88, das mit dem aus Versuch 87 identisch ist. Dagegen führten die Umsetzungen mit P,P-diphenylsubstituierten β -Alkoxy-methylenamino-phosphinen mit Acrylsäurederivaten nur in einem Fall zu einem isolierbaren 3H-1.2-Azaphosphol (Kap. 2.3).

Die NMR-Daten der 5-Äthoxy-3H-1.2-azaphosphole 76-87 sind in Tabelle 15, die der 5-Phenyl-3H-1.2-azaphosphole 88-100 in Tabelle 16 angegeben.

Tabelle 15 NMR-Daten der 5-Äthoxy-3H-1,2-Aza-P^V-phosphole

	R	Y	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}$ (ppm)					J (Hz)							
				P-Me trans	^{b)} CH (C ¹) cis	Me (C ²)	CH ₂ (Y)	CH ₃ (Y)	OCH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	PCH (Me) trans	PCH (C ¹) cis	PCCH (C ²)	HCCH (C ³)	HCCH (Y)	HCCH (OE)
76	H	CN	-68.2	-1.75	-3.05				-4.26	-1.28	14.0	11.2				7.1
77	H	CO ₂ Me	-62.3	-1.72	-3.08			-3.52	-4.27	-1.26	14.0	10.5				7.2
78	H	CO ₂ Me	-62.3	-1.73	-3.14			-2.17	-4.23	-1.34	14.1	9.5				7.2
79	Me	CN	-74.3	-1.70 ^{a)}	-3.29	-1.34			-4.25	-1.27	13.7	13.7	9.2	17.9	7.3	7.2
80	Me	CO ₂ Me	-69.0	-1.75	-3.26	-1.20		-3.52	-4.26	-1.40	9.3	9.3	9.6	3.4	7.4	7.2
81	Me	CO ₂ Et	-68.5	-1.73	-3.26	-1.33	-4.02	-1.20	-4.26	-1.28	12.8	13.2	9.4	16.8	7.0	7.1
82	Ph	CN	-74.3	-1.73	-3.15	-4.50			-4.50	-1.31	13.5	13.7	12.5			7.2
83	Ph	CO ₂ Me	-67.3	-1.67	-3.15	-4.50		-3.36	-4.35	-1.33	13.4	13.6	11.9			7.25
84	Ph	CO ₂ Et	-67.6	-1.68	-3.18	-4.64	-3.87	-0.97	-4.46	-1.34	12.6	13.6	11.6		6.8	7.0
85	Ph	CO Me	-67.9	-1.75	-3.17	-4.66		-2.22	-4.39	-1.16	13.6	13.6	11.2			7.2
86	Ph	CO Ph	-68.9	-1.65	-3.13	-4.55			-4.08	-0.90	12.6	13.0	10.8			6.8
87	Ph	CO-CH=CH-Ph	-	-1.73	-3.22	-4.84	-7.32 -7.06		-4.47	-1.45	13.5	13.6	10.3		15.4	7.2

a) Die beiden chemisch nicht äquivalenten P-Me-Gruppen zeigen die gleiche Verschiebung und die gleiche Kopplungskonstante. Dieser Effekt wurde auch schon bei anderen phosphorhaltigen Fünfringen beobachtet ⁶⁹.

b) cis und trans beziehen sich hier auf die Stellung gegenüber R an C³.

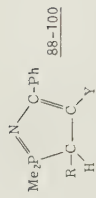


Tabelle 16 NMR-Spektren der 5-Phenyl-3H-1,2-Aza-p^V-phosphole

	R	Y	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}$ (ppm)					J (Hz)				
				PMe ^{b)} trans	cis	CH (C ³)	Me (C ⁴)	CH ₂ (Y)	CH ₃ (Y)	PCH (C ³) trans	cis	PCCH (C ³)	HCCH (Y)
<u>88</u>	H	CN	-71.4	-1.83		-3.19				14.0	10.0		
<u>89</u>	H	CO ₂ Me	-65.5	-1.63		-3.16			-3.61	13.8	9.2		
<u>90</u>	H	CO ₂ Et	-65.6	-1.53		-3.10		-3.90	-1.03	14.0	10.0		7.1
<u>91</u>	H	COMe	-65.8	-1.71		-3.21			-1.51	13.9	7.8		
<u>92</u>	Me	CN	-75.8	-1.68 ^{a)}	-1.68	-3.35	-1.42			13.5	13.5	7.5	7.5
<u>93</u>	Me	CO ₂ Me	-72.6	-1.58	-1.41	-3.26	-1.32		-3.41	13.7	13.3	8.4	7.5
<u>94</u>	Me	CO ₂ Et	-72.6	-1.72	-1.56	-3.34	-1.42	-3.94	-1.03	13.4	12.8	7.4	7.0
<u>95</u>	Ph	CN	-77.5	-1.68	-1.18	-4.46				13.7	13.9	11.2	
<u>96</u>	Ph	CO ₂ Me	-72.5	-1.52	-1.10	-4.42			-3.28	13.5	14.0	10.4	
<u>97</u>	Ph	CO ₂ Et	-71.6	-1.57	-1.13	-4.56		-3.77	-0.79	12.7	13.2	10.0	7.2
<u>98</u>	Ph	COMe	-70.4	-1.67	-1.20	-4.68			-1.58	13.5	13.7	9.4	
<u>99</u>	Ph	COPh	-72.7	-1.71	-1.23	-4.90				13.3	13.6	9.6	
<u>100</u>	Ph	CO ₂ CH Ph-CH	-71.8	-1.71	-1.27	-4.85		-6.52 -7.16		13.4	13.8	9.0	15.2

a) und b) vgl. Legende von Tabelle 15

Die ^{31}P -Verschiebungen der 3H-1.2-Azaphosphole liegen zwischen -62.3 und -77.5 ppm und belegen damit eine monomere Phosphazen-Struktur ebenso wie bei den 1'-1.2-Azaphospholinen (Kap. 2.1). Vergleicht man entsprechende Azaphospholine und Azaphosphole z.B.

Y	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)
CN	-48.5	-71.4
CO_2Me	-40.1	-65.5
COMe	-52.0	-65.8

so merkt man eine beträchtliche Feldabverschiebung der Phosphorsignale beim Übergang vom Phospholin zum Phosphol. Der elektronenziehende Rest Y induziert auf dem Phosphor des 3H-1.2-Azaphospholsystems eine positive Ladung im Sinne einer Mesomerie



Bei den Phospholinen ist dies durch die Konjugationssperre eines sp^3 -Kohlenstoffatoms nicht möglich. Auch innerhalb der Phosphole ist noch eine Abhängigkeit der Phosphorverschiebung von Y im angegebenen Sinne zu bemerken: Ein Übergang von den Resten Y, die durch eine σ_{P} -Konstante 70 von $+0.50 \pm 0.02$ gekennzeichnet sind (COR , CO_2R) zu $\text{Y} = \text{CN}$ ($\sigma_{\text{P}} = +0.66$) 70 bewirkt eine Feldabverschiebung der Phosphorsignale um etwa 5 bis 6 ppm.

Die Phosphorverschiebung der 3H-1.2-Azaphosphole ist außerdem von R, dem zweiten Substituenten an C^3 , sowie vom Substituenten an C^5 abhängig:

5-äthoxy-substituierte 3H-1.2-Azaphosphole weisen wegen des +M-Effektes der 5-OEt-Gruppe eine um 3 ppm zu höherem Feld verschobene ^{31}P -Verschiebung auf als 5-phenyl-substituierte. Für die Feldabverschiebung um jeweils etwa 6 ppm bei der Substitution eines C^3 -Protons durch einen Me- bzw. Ph-Rest hingegen findet sich keine plausible Erklärung.

Die eingangs dieses Kapitels erwähnte Symmetrie des 3H-1.2-Azaphosphol-Ringsystems (Abb. 12 und 13) geht natürlich verloren, wenn $\text{R} \neq \text{H}$ wird. Jetzt treten im ^1H -NMR-Spektrum zwei verschiedene P-Me-Dubletts auf, gleichzeitig ein Beweis für die Fünf-ringstruktur (Abbildungen 14 und 15).

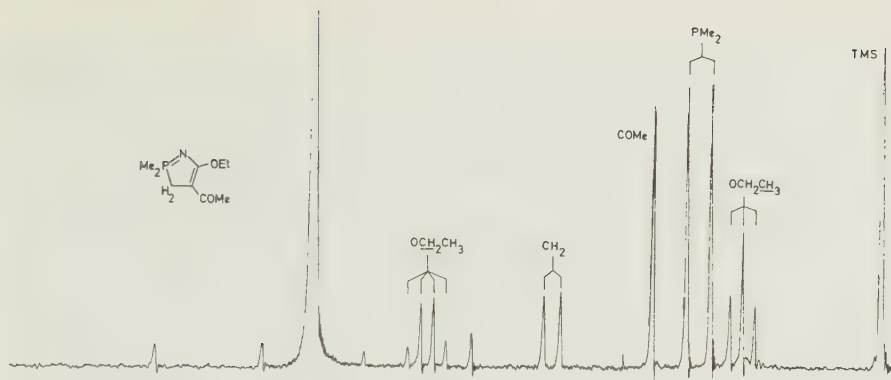


Abb. 13 ^1H -NMR-Spektrum von 78

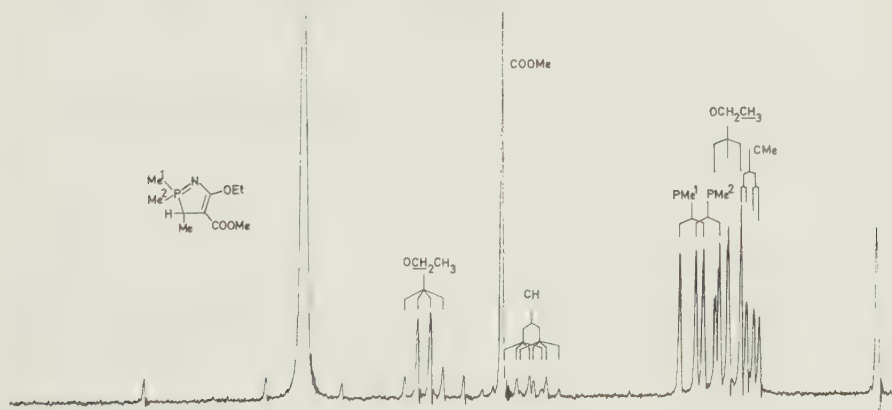


Abb. 14 ^1H -NMR-Spektrum von 80

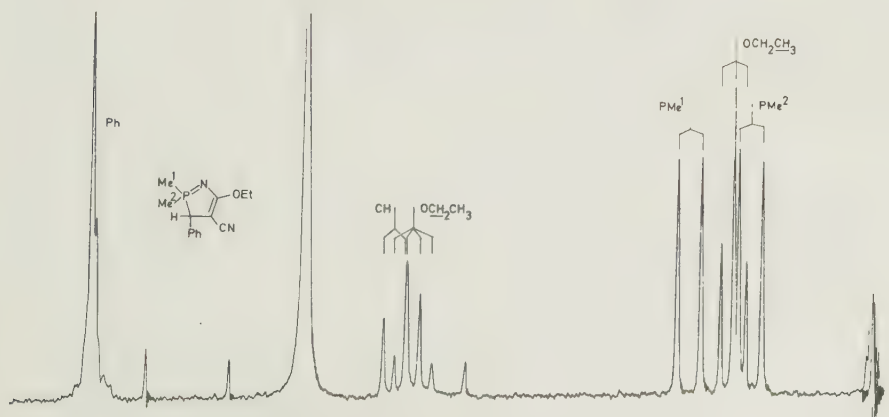


Abb. 15 ^1H -NMR-Spektrum von 82

Die Verschiebung der Methylgruppen am Phosphor ist dabei in starkem Maße von R an C³ abhängig: Während sich für R = Me die Signale der beiden P-Me-Gruppen in ihrer Verschiebung wenig voneinander unterscheiden (etwa 0.1 ppm), bewirkt ein Ph-Rest an C³, daß das Signal einer der beiden P-Me-Gruppen, nämlich der zu R cis-ständigen, um etwa 0.5 ppm zu höherem Feld rückt, während das der zweiten seine Lage gegenüber dem der 3-unsubstituierten Verbindung kaum ändert. Ein nach Art und Größe gleicher Effekt wurde auch bei anderen P-haltigen Fünfringen festgestellt.⁶⁹

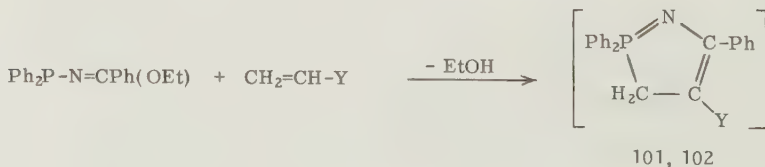
Eine ähnliche Abhängigkeit von R zeigt die Verschiebung des verbleibenden C³-Protons. Einer geringen Feldabverschiebung von etwa 0.2 ppm bei einer H → Me-Substitution steht eine sehr viel größere von rund 1.4 ppm bei einer H → Ph-Substitution gegenüber. Auch dieser Effekt einer geminalen Me- bzw. Ph-Substitution wurde bei rein organischen Fünfringsystemen schon beobachtet.⁶⁹

Wie bei den Δ¹-1.2-Azaphospholinen (Kap. 2.1) zeigt auch bei den 3H-1.2-Azaphospholen das endocyclische C³-Proton stets eine kleinere PCH-Kopplung als die exocyclischen P-Me-Protonen.

2.3 Azaphospholo-dihydropyridine

Die Reaktion von P,P-diphenylsubstituierten β-Alkoxy-methylenamino-phosphinen mit einfach aktivierten Olefinen verläuft nicht so einheitlich wie die der P,P-dimethylsubstituierten (Kap. 2.2).

Bei der Umsetzung von Ph₂P-N=CPh(OEt) mit Acrylnitril bzw. Acrylsäuremethylester lassen sich die 3H-1.2-Azaphosphole 101 und 102 in der Reaktionslösung zwar spektroskopisch nachweisen, man isoliert nach vorsichtigem Aufarbeiten jedoch nur die Hydrolyseprodukte, über die in Kap. 8.1 berichtet wird:

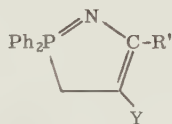


	<u>101</u>	<u>102</u>
Y	CN	CO ₂ Me
Versuch	100	101

Die NMR-Daten von 101 und 102 (Tabelle 17) belegen die Struktur nach einem Vergleich mit denen der entsprechenden 5-äthoxysubstituierten Verbindung 103. Diese entsteht bei der Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{P}-\text{N}=\text{C}(\text{OEt})_2$ mit Acrylnitril als gelbe, kristalline Substanz und wird in 64proz. Ausbeute isoliert (Versuch 102):



Tabelle 17 NMR-Daten der 3H-1.2-Azaphosphole

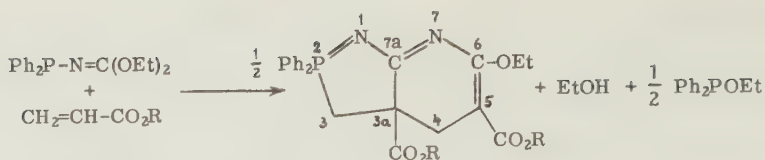


	R'	Y	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}$ (ppm)			J (Hz)	
				PCH ₂	CO ₂ Me	OAlk H _α H _β	PCH	HCCH
<u>101</u>	Ph	CN	...	-3,55			9,4	
<u>102</u>	Ph	CO ₂ Me	-56,4	-3,68	-3,44		9,2	
<u>103</u>	EtO	CN	-57,9	-3,51		-4,47 -1,32	10,9	7,2

103 zeigt die erwartete Feldabverschiebung des Phosphorsignals, verglichen mit dem entsprechenden 1'-1.2-Azaphospholin 66 (-48,2 ppm), das Dublett der Methylenprotonen aller drei Verbindungen liegt im Vergleich zu dem der entsprechenden P,P-dimethyl-substituierten Verbindungen (Tabellen 15 und 16) aufgrund der vicinalen P-Ph-Gruppen um etwa 0,5 ppm bei tieferem Feld.

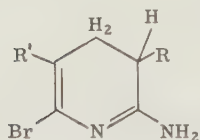
Auch das 3H-Azaphosphol 103 hydrolysiert leicht und quantitativ (Kap. 8.1).

Kompliziert werden die Verhältnisse, wenn man Acrylsäureester mit $\text{Ph}_2\text{P}-\text{N}=\text{C}(\text{OEt})_2$ umsetzt. In einer mehrstufigen Reaktionsfolge entstehen die bicyclischen Verbindungen 104 und 105.

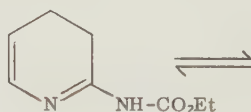


	<u>104</u>	<u>105</u>
R	Me	Et
Versuch	103	104

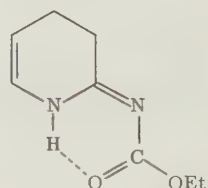
Die 6-Äthoxy-2,2-diphenyl-3a,5-dialkoxycarbonyl-3H-1,2-azaphospholo-[5,4b]-3a,4-dihydropyridine 104 und 105 sind gelbe, wohlkristalline Verbindungen. Sie stellen Derivate des seltenen 3,4-Dihydropyridin-Systems mit ankondensiertem Fünfring dar. Ein kürzlich erschienener Review-Artikel über Dihydropyridine ⁷¹ nennt als bisher einzige Vertreter dieses Typs die Verbindungen 106 ⁷² und 107. ⁷³



106



107



Die Struktur von 104 und 105 konnte im wesentlichen durch eine Analyse der Kernresonanzdaten aufgeklärt werden.

Die ³¹P-Verschiebungen von -59,7 ppm für 104 und -60,8 ppm für 105 sprechen zunächst für eine Phosphazenenstruktur mit einer mesomeren Schwächung der Phosphazenen(dp)π-Bindung, wie sie in den 3H-1,2-Azaphospholen 101 bis 103 vorliegt.

Das ¹H-NMR-Spektrum von 104 (Abbildung 16) zeigt neben dem Quadruplett und dem Triplet einer Äthoxygruppe zwei Methoxy-carbonyl-Singulets, das von 105 (Abb. 17) entsprechend die Signale von drei Äthoxygruppen. Damit liegt nahe, daß ein Mol des Methylamino-phosphins Ph₂P-N=C(OEt)₂ jeweils mit zwei Mol des Acrylsäureesters unter Abspaltung von 1 Mol EtOH reagiert hat. Die Integration lehrt, daß im Bereich von -2,3 bis -3,7 ppm die Signale von insgesamt je vier Protonen erscheinen.

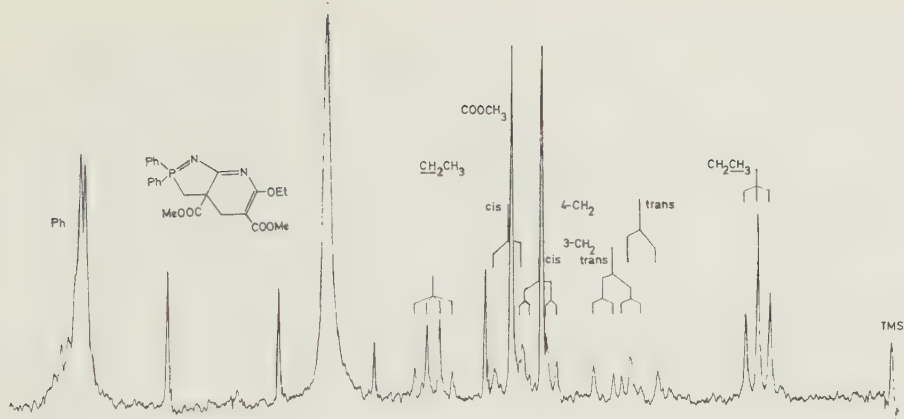


Abb. 16 ^1H -NMR-Spektrum von 104 (60 MHz)

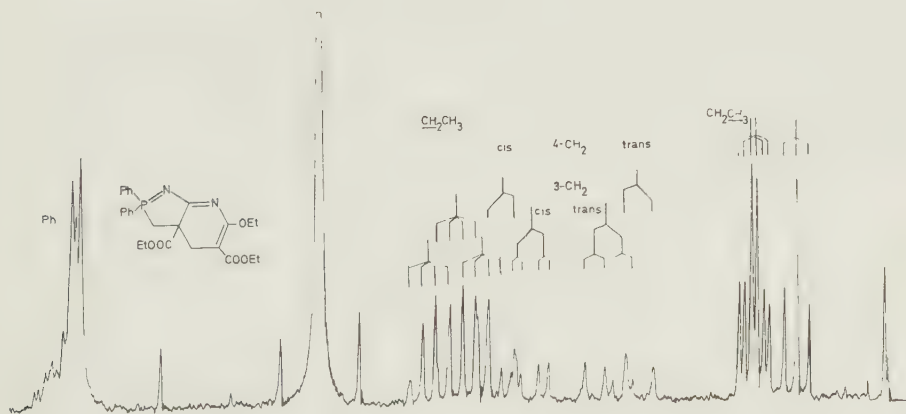


Abb. 17 ^1H -NMR-Spektrum von 105 (60 MHz)

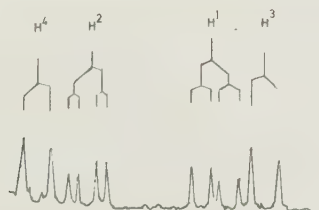


Abb. 18 ^1H -NMR-Spektrum von 105 (100 MHz): Methylenprotonenbereich. H^1 bis H^4 s. Tabelle 18.

Ein 100-MHz-Spektrum von 105 (Abbildung 18) bringt Aufklärung über die Kopplungsverhältnisse in diesem Bereich. Danach bilden zwei dieser vier Protonen ein ABX-System, zwei weitere ein AB-System. Erstere lassen sich damit dem Azaphospholin-Fünfring, letztere dem Dihydropyridin-Sechsring zuordnen. Die HCH-Kopplungen der Methylenprotonen des Fünfrings (15.9 bzw. 15.2 Hz) sind den HCH-Kopplungen der Δ^1 -1.2-Azaphospholine 66-74 (15 ± 1 Hz; Tabelle 13) vergleichbar. Wie dort findet sich auch hier das zu der Alkoxy-carbonyl-Gruppe cis-ständige Proton mit der kleineren PCH-Kopplung bei tieferem Feld als das trans-ständige Proton mit der größeren PCH-Kopplung. Auffällig ist jedoch die große Verschiebungsdifferenz der geminalen Protonen sowohl im Fünfring (verglichen mit 66-74) als auch im Sechsring, die einer Erklärung bedarf.

In dem betrachteten System sind drei benachbarte Kohlenstoff- sp^3 -Zentren (C^3 , C^{3a} und C^4) mit einem sonst in erster Näherung ebenen sp^2 -Zentrensystem verbunden. Das Dreiding-Stereomodell des bicyclischen Ringsystems (Abbildung 19) zeigt, daß es offensichtlich zur Überlagerung zweier für die Verschiebung der Methylenprotonen bedeutsamer Effekte kommt.

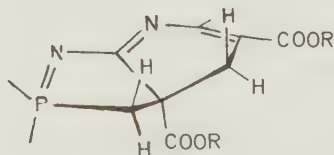


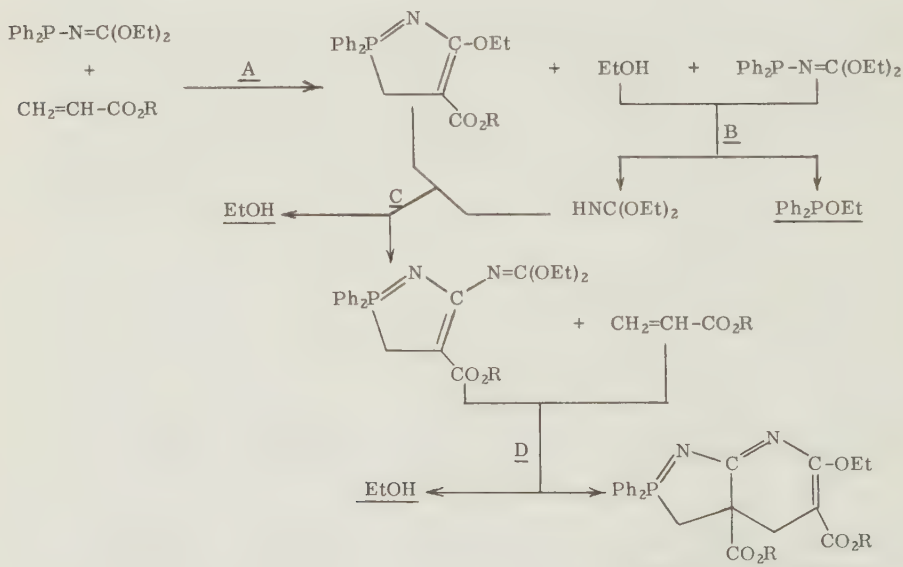
Abb. 19 Dreiding-Modell des Azaphospholo-dihydropyridin-Ringsystems

Der eine ist die cis-Stellung eines AB-Protons zur CO_2R -Gruppe, an C^{3a} , die eine Feldabverschiebung für dieses Proton bewirkt (Kap. 2.1). Der zweite im gleichen Sinne wirksame Effekt ist der, daß eben dieses Proton jeweils die äquatoriale Lage im Fünf- bzw. Sechsring einnimmt. Von Cyclohexanderivaten ist bekannt, daß äquatoriale Protonen stets bei tieferem Feld erscheinen als axiale.⁷⁴ Die Verschiebungsdifferenz beträgt dabei immerhin 0,3 bis 0,9 ppm.

Tabelle 18 faßt die NMR-Daten der bicyclischen Verbindungen 104 und 105 zusammen.

Zur Strukturaufklärung wurden des weiteren die Massenspektren herangezogen, wenn-
gleich hier keine erschöpfende Interpretation gegeben werden kann, da es an Vergleichs-
material mangelt. Immerhin geht aus Tabelle 19 hervor, daß neben den intensiven Mole-
külpeaks bei $m/e = 452$ bzw. 480 Peaks auftreten, die zeigen, daß zunächst bevorzugt die
Ringsubstituenten - mit besonderer Leichtigkeit offensichtlich der CO_2R -Rest - abge-
spalten werden und dabei das Ringgerüst unverändert bleibt. Dies scheint plausibel, da
die entsprechenden $(\text{M}-\text{CO}_2\text{R})^+$ -Ionen in Anbetracht der großen Anzahl möglicher meso-
merer Grenzstrukturen besondere Stabilität zeigen sollten.

Für das Entstehen der bicyclischen Verbindungen 104 und 105 wird als Reaktionsfolge
vorgeschlagen:

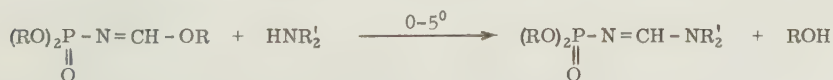


Der Reaktionsschritt A wurde bereits in Kap. 2.2 ausführlich behandelt. Der Reaktions-
schritt B läßt sich unabhängig durchführen. Sowohl bei der 1:1-Umsetzung von
 $\text{Ph}_2\text{P}-\text{N}=\text{C}(\text{OEt})_2$ mit EtOH wie auch im Filtrat der Umsetzungsfolge A $\rightarrow$ D findet sich
im ^{31}P -NMR-Spektrum das Signal von $\text{Ph}_2\text{P}-\text{OEt}$ bei -112.5 ppm. ³⁶

Tabelle 19 Hauptpeaks der Massenspektren von 104 und 105

104		105		
m/e	Intensität	m/e	Intensität	Zuordnung
452	57	480	36	M ⁺
437	30	465	10	(M-Me) ⁺
423	10	451	12	(M-Et) ⁺
421	18			(M-OMe) ⁺
407	10	435	15	(M-OEt) ⁺
		408	57	(M-C ₂ H ₄ -CO ₂) ⁺
393	73	407	46	(M-CO ₂ R) ⁺
365	27	379	27	(M-CO ₂ R-CO) ⁺
		336	29	(M-2 C ₂ H ₄ -2 CO ₂) ⁺
		335	44	(M-CO ₂ R-C ₂ H ₄ -CO ₂) ⁺
333	25	333	13	(M-CO ₂ R-HCO ₂ R) ⁺
		307	20	(M-CO ₂ R-2 C ₂ H ₄ -CO ₂) ⁺
⋮		⋮		⋮
201	100	201	87	Ph ₂ PNH ₂ ⁺
185	40	185	53	Ph ₂ P ⁺
183	94	183	100	(C ₆ H ₄) ₂ P ⁺
⋮		⋮		

Der Reaktionsschritt C ließ sich durch die Umsetzung anderer 3H-1,2-Azaphosphole mit HN=C(OEt)₂ unter den Reaktionsbedingungen von Versuch 103 bzw. 104 nicht nachvollziehen. Es sind allerdings entsprechende Substitutionsreaktionen von Alkoxy- gegen Amino-Reste an aktivierten =C-OR-Bindungen bekannt, z.B. ⁷⁵



die unter sehr milden Reaktionsbedingungen ablaufen.

Der Reaktionsschritt D, eine $4 + 2 \rightarrow 6$ -Cycloaddition mit nachfolgender HX-Abspaltung, ist aus der organischen Chemie bekannt.⁶⁸ Dabei entstehen maximal ungesättigte (= aromatische) Systeme.

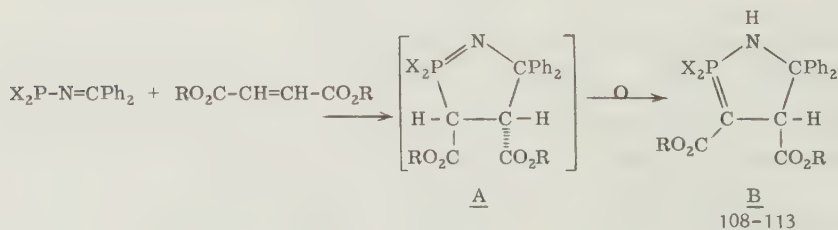
Die komplizierten kinetischen Verhältnisse, die zur Bildung der bicyclischen Verbindungen 104 und 105 nur in den beiden genannten Fällen führen, können nur angedeutet werden: Verläuft die Äthanolabspaltung aus dem Produkt der 1,3-dipolaren Cycloaddition schneller als diese selbst, so kann der freiwerdende Alkohol mit noch nicht umgesetztem Dipol in der genannten Weise reagieren. Bei den P,P-dimethylsubstituierten Dipolen scheint also die Cycloaddition schneller abzulaufen als die Alkoholabspaltung, ebenso bei der Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{P}=\text{N}=\text{C}(\text{OEt})_2$ mit Acrylnitril. Dies ist plausibel, da methylsubstituierte Phosphine nucleophiler sind als phenylsubstituierte und Acrylnitril stärker aktiviert ist als Acrylsäureester. Auch die Kinetik des Reaktionsschrittes C scheint bestimmte Anforderungen hinsichtlich der Substituenten am 3H-1,2-Azaphospholensystem zu stellen.

Eine weitergehende Untersuchung dieser vom Mechanismus und den Reaktionsprodukten her interessanten Umsetzung steht noch aus.

3 1,3-dipolare Cycloadditionen mit α,β -diaktivierten Olefinen

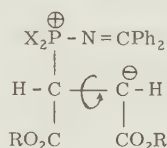
3.1 Δ^2 -1,2-Azaphospholine

Methylenamino-phosphine $\text{X}_2\text{P}=\text{N}=\text{CPh}_2$ reagieren auch mit α,β -diaktivierten Olefinen wie Fumar- und Maleinsäureestern zu kristallinen, stabilen 1:1-Addukten:



	<u>108</u>	<u>109</u>	<u>110</u>	<u>111</u>	<u>112</u>	<u>113</u>
X	Ph	Ph	Me	Me	Ph	Me
R	Et	Et	Et	Et	Me	Me
	(cis)	(trans)	(cis)	(trans)	(cis)	(cis)
Versuch	<u>105</u>	<u>106</u>	<u>107</u>	<u>108</u>	<u>109</u>	<u>110</u>

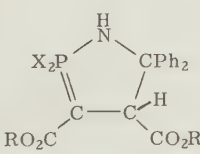
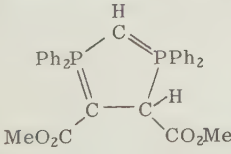
Malein- und Fumarsäureester ergeben dabei jeweils analytisch wie spektroskopisch identische Produkte. Dieses Ergebnis wäre mit einer Struktur A vereinbar, wenn man bei einem zweistufigen Mechanismus der Cycloaddition (Kap. 7) mit einer freien Drehbarkeit um die ehemals olefinische C=C-Bindung im Betain



und der Bevorzugung eines cis/trans-Isomeren beim Ringschluß zu A argumentierte.

Allein schon die IR-Spektren (Tabelle 20) lehren, daß es sich nicht um Produkte mit der Struktur A handeln kann, sondern daß im Rahmen einer Triadentautomerie (Kap. 3.2) die Verbindungen B entstanden sind. Sämtliche Reaktionsprodukte zeigen nämlich im IR-Spektrum eine NH-Bande bei etwa 3200 cm⁻¹ und zwei Arten von C=O-Valenzschwingungen für die beiden Carbonestergruppen, von denen die bei niedriger Wellenzahl (1590-1630 cm⁻¹) nur einer P=C-C=O-Schwingung ⁷⁶ zuzuordnen sein kann. Die gleiche Beobachtung wurde kürzlich an dem Diphosphol 114 gemacht. ⁷⁷

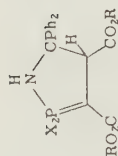
Tabelle 20 IR-Spektren ^{a)} der 1²-1,2-Azaphospholine 108-113

		X	R	ν_{NH} (cm ⁻¹)	ν_{CO} (ges.) (cm ⁻¹)	ν_{CO} (konj.) (cm ⁻¹)
	<u>108</u>	Ph	Et	3150	1720	1590
	<u>109</u>	Ph	Et	3150	1720	1590
	<u>110</u>	Me	Et	3220	1755	1625
	<u>111</u>	Me	Et	3220	1755	1625
	<u>112</u>	Ph	Me	3180	1730	1610
	<u>113</u>	Me	Me	3220	1760	1630
	<u>114</u>	-	-	-	1737	1620

a) 108-113 als Suspension im Nujol

Tabelle 21. NMR-Daten der 2'-1,2-Azaphospholine

108-113



	X	R	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	PMe	$\delta^1\text{H}$ (ppm)			CH ₃ (R)	PCH	J (Hz)			Isomeren- verhältnis	Lösungs- mittel
					PNH	PCCH	CH ₂ (R)			PNH	PCCH	HCCH		
<u>108</u>	Ph	Et	-41.6					-0.68 -0.70		---	---	---	4	CH ₂ Cl ₂
			---					-0.74 -1.13		---	---	---	1	
<u>109</u>	Ph	Et	-41.6					-0.68 -0.70		---	---	---	4	CH ₂ Cl ₂
			---					-0.75 -1.15		---	---	---	1	
<u>110</u>	Me	Et	-50.6	-1.85				-0.74 -1.12	13.8	---	---	7.0 6.8	6	CH ₂ Cl ₂
			-51.3	-1.29				-0.85 -1.17	13.4	---	---	7.1 6.9	1	
<u>111</u>	Me	Et	-50.4	-1.87				-0.77 -1.11	13.6	---	---	7.0 6.8	5	CH ₂ Cl ₂
			-53.1	-1.32				-0.84 -1.17	13.4	---	---	7.0 6.9	1	
<u>112</u>	Ph	Me	---					-3.02 -3.26		8	18		2	CDCl ₃
			---					-3.02 -3.57					1	
<u>112</u>	Ph	Me	---					-2.99 -3.26		8	17		1	CDCl ₃ + 30% C ₆ H ₆
			---					-2.97 -3.56					1	
<u>113</u>	Me	Me	-50.6	-1.87 -1.31				-3.06 -3.51	14.0 13.6	9.3	19.9		2	CH ₂ Cl ₂
			-52.9	-1.82 -1.31				-3.06 -3.51	14.2 13.6				1	

a) vgl. S.

Die NMR-Spektren von 108-113 sind in Tabelle 21 angegeben. Am besten für eine Analyse geeignet waren die Spektren von 112 und 113 wegen ihrer Übersichtlichkeit und der relativ guten Löslichkeit dieser Verbindungen in organischen Lösungsmitteln.

Das ^1H -NMR-Spektrum von 113 (Abbildung 20), aufgenommen in Methylenchlorid, zeigt neben einem 10H-Berg zwischen -7.0 und 7.7 ppm (Phenylprotonen) zwischen -4.24 und -4.95 ppm vier breite Resonanzen der Gesamtintensität 2H, die als zwei Dubletts des PNH- bzw. PCCH-Protons gedeutet werden.

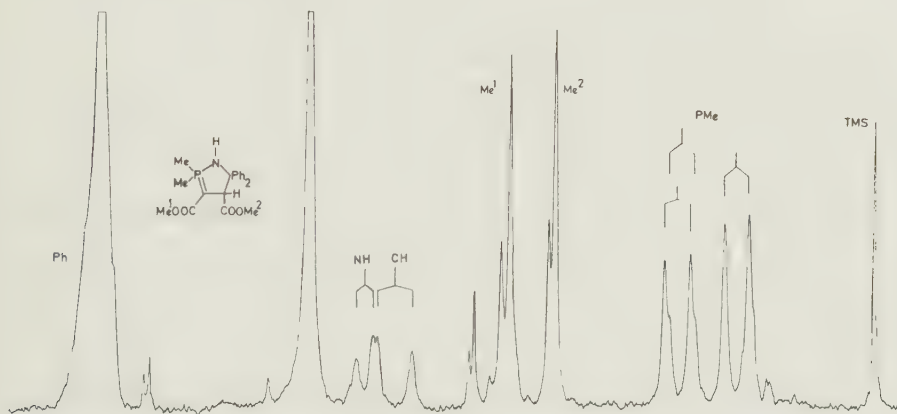


Abb. 20 ^1H -NMR-Spektrum von 113 in CH_2Cl_2 , zur Zuordnung der Methoxycarbonylgruppen s. Tabelle 26.

Die Zuordnung ergab sich durch eine Aufnahme der Spektren in polareren Lösungsmitteln. Das PNH-, nicht aber das PCCH-Proton tauscht in CHCl_3 und MeCN aus. Dementsprechend verschwindet das PNH-Dublett bei -4.76 ppm ($J_{\text{PNH}} = 9.3 \text{ Hz}$) und geht in einen unstrukturierten NH-Berg bei etwa -4.3 bzw. -4.4 ppm über, während das PCCH-Dublett erhalten bleibt (Tabelle 22).

Tabelle 22 NMR-Signale der Ringprotonen des Δ^2 -1,2-Azaphospholins 113 in verschiedenen Lösungsmitteln

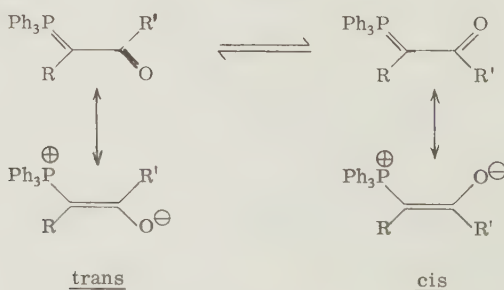
Lösungsmittel	δ NH (ppm)	J_{PNH} (Hz)	δ C ⁴ H (ppm)	J_{PCCH} (Hz)
CH ₂ Cl ₂	-4.76	9.3	-4.48	19.9
CHCl ₃	-4.3	...	-4.52	20.0
CH ₃ CN	-4.4	...	-4.44	19.9

Sowohl die Verschiebung des CH-Protons als auch die relativ große PCCH-Kopplung sind dabei denen der Δ^1 -1,2-Azaphospholine (Tabelle 11) vergleichbar.

Die Signale zwischen -1.31 und -1.78 ppm sind den P-Me-Gruppen zuzuschreiben. Während das Dublett bei -1.31 ppm in Methylenchlorid keine weitere Struktur zeigt, besteht die Liniengruppe bei niederem Feld aus zwei sich überlagernden Dubletts bei -1.82 ppm ($J_{\text{PCH}} = 14.2$ Hz) und -1.87 ppm ($J_{\text{PCH}} = 14.0$ Hz) im Verhältnis von etwa 1:2.

Bei dem Δ^2 -1,2-Azaphospholin 112 beobachtet man in CDCl₃ zunächst nur drei Methoxysignale unterschiedlicher Intensität (Tabelle 21). Zusatz von 30% Benzol bewirkt eine Aufspaltung des Signals bei -3.02 ppm. Der gleiche Effekt wurde bei 114 beobachtet. ⁷⁷

Resonanzstabilisierte offenkettige Phosphinmethylene liegen als ein cis/trans-Isomengemisch vor:

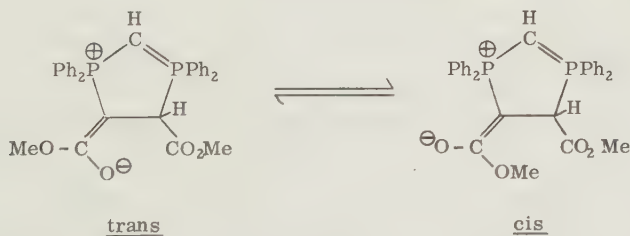


Die Lage des Gleichgewichts wird dabei durch Solvenseinflüsse und/oder die Natur der Reste R und R' bestimmt. Zunehmende Solvenspolarität begünstigt in jedem Fall die trans-Konfiguration. ⁷⁸ Den Einfluß der Substituenten zeigt Tabelle 23.

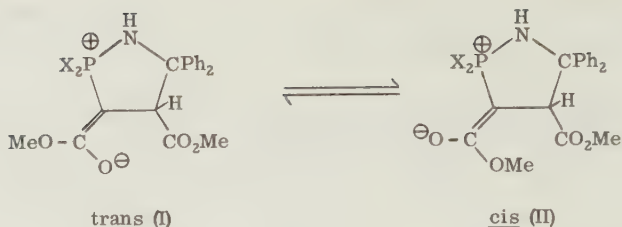
Tabelle 23 Einfluß der Substituenten R und R' auf das Isomerenverhältnis carbonyl-stabilisierter Phosphinmethylene

R	R'	System	cis-Anteil (%)	Bemerkungen	Lit.
H	Alk, Ar	Keto-Ylid	100	-	78) 81)
CN } Acyl }	"	"	50-100	LM-abhängig	78) 81)
H	H	Formyl-Ylid	0-50	"	78-80)
Me, Cl	H	"	0	-	78) 79)
H	OMe	Ester-Ylid	82	LM-abhängig	82)
Alk	OMe	"	28-50	je sterisch anspr.- voller R, desto mehr trans-Form	82)
Ar	OMe	"	78-81	LM-abhängig	82)

Wie die offenkettigen esterstabilisierten Phosphinmethylene und das cyclische 5H-1.3-Diphosphol ⁷⁷ 114



liegen auch die Δ^2 -1.2-Azaphospholine als ein cis/trans-Isomerengemisch in einem Gleichgewicht vor, dessen Lage ebenfalls lösungsmittelabhängig ist:



Die Integration der beiden Gruppen von Methoxysignalen in verschiedenen Lösungsmitteln bestätigt dies. Außerdem unterscheiden sich die cis- und trans-Form auch in ihrer Phosphorverschiebung (Tabelle 24)

Tabelle 24 Verhältnis der cis/trans-Isomeren von 113 in verschiedenen Lösungsmitteln

LM (Dipolmoment (D))	I (trans)			II (cis)			<u>trans</u> cis
	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}_{\text{OMe}}$ (ppm)		$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}_{\text{OMe}}$ (ppm)		
CHCl_3 (1.02)	-50.0	-3.02	-3.47	-51.9	-3.08	-3.58	1.6 : 1
CH_2Cl_2 (1.54)	-50.6	-2.99	-3.42	-52.9	-3.06	-3.51	2.4 : 1
CH_3CN (3.84)	-56.3	-3.04	-3.44	-	-	-	-

Setzt man die cyclischen Phosphinmethylenen den offenkettigen Ester-Yliden (Tab. 23) gleich, so sollten auch hier Lösungsmittel mit größerem Dipolmoment die trans-Form I begünstigen. Mit dieser Überlegung wird es möglich, die Methoxysignale von I und II zuzuordnen (Tabelle 24). Die ^1H -NMR-Spektren des Isomerengemisches $\text{I} \rightleftharpoons \text{II}$ zeigen bei höheren Temperaturen für die Methoxygruppen den erwarteten Effekt: Die zunehmende freie Drehbarkeit um die exocyclische $\text{C}=\text{C}$ -Bindung macht sich in einem allmählichen Zusammenfallen der vier Methoxysignale zu zwei Signalen bemerkbar (Abb. 21).

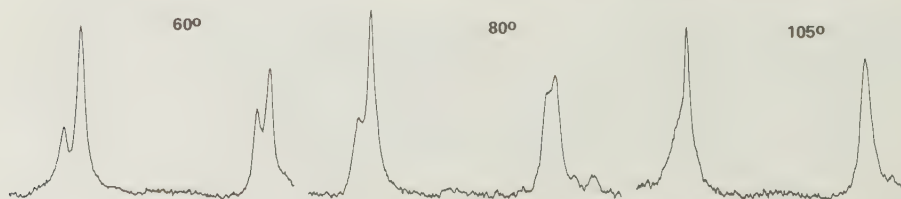


Abbildung 21 Methoxybereich von 113 bei verschiedenen Temperaturen
(Lösungsmittel: Nitrobenzol; sweep-Bereich: 50 Hz)

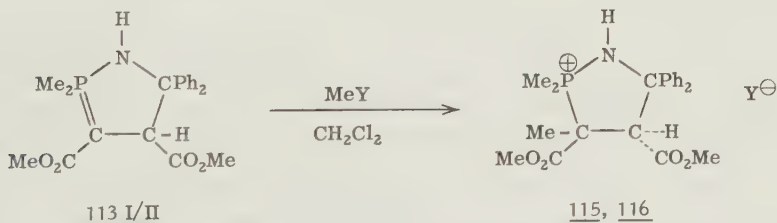
Nach dem Abkühlen entspricht die Signalform wieder der bei Normaltemperatur.

Ein weiteres Problem stellt die Zuordnung der Methoxysignale innerhalb einer isomeren Form I bzw. II dar. SHAW et al. ⁷⁷ ordnen jeweils der ungesättigten Methoxycarbonylgruppe in 114 das Signal bei tieferem Feld zu. Da sich diese Methoxygruppe aber in der Nachbarschaft einer mesomer verteilten negativen Ladung befindet, ist dies zunächst nur schwer einzusehen.

Das Isomerengemisch $I \rightleftharpoons II$ läßt sich mit einem Überschuß von MeJ oder Me₂SO₄ in Methylenchlorid methylieren. Wie aus den ¹H-NMR-Spektren der methylierten Produkte hervorgeht (Tabelle 25), tritt jeweils eine Methylierung am C³-Kohlenstoff ein:

Tabelle 25 NMR-Daten der methylierten Δ^2 -Azaphosphole 115 und 116

	Y	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}$ (ppm)					J (Hz)			
			PMe	CMe	MeO	CH	NH	PCH	PCCH (Me)	PCCH	PNH
<u>115</u>	J	-74.3	-2.19 -2.68	-1.36	-3.77 -3.06	-4.29	-3.50	13.0 14.4	15.6	20.2	15.0
<u>116</u>	MeSO ₄	-74.5	-2.04 -2.54	-1.35	-3.73 -3.02	-4.34	-3.53	13.5 14.8	15.7	20.8	15.8

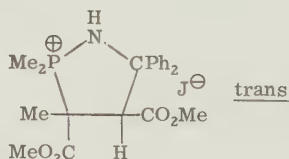
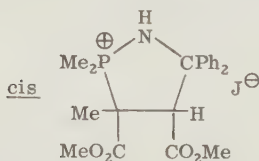


	<u>115</u>	<u>116</u>
Y	J	MeSO ₄
Versuch	111	112

Offenkettige Acyl-phosphinmethylene werden mit MeJ und EtJ ⁷⁹ ausschließlich am Sauerstoff alkyliert, von Alkoxy-carbonyl-triphenylphosphinmethylenen sind mit MeJ ⁸³ und PhCH₂Br ⁸⁴ C-Alkylierungen, und mit EtJ ⁸⁵ und Et₃O[⊕] BF₄[⊖] ⁸⁶ O-Alkylierungen bekannt.

Versuche, auch 113 mit $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$ am Sauerstoff zu alkylieren, hatten dagegen nicht den erwünschten Erfolg. Die gegenüber den Ausgangsverbindungen veränderten NMR-Spektren zeigten zwar eine Reaktion an, sie waren aber in beiden Fällen nicht mehr interpretierbar.

Die C^3 -Me-Gruppe macht sich durch das Auftreten eines weiteren Dubletts bei -1.35 ppm ($J_{\text{PCCH}} = 15.6 \text{ Hz}$) bzw. -1.36 ppm ($J_{\text{PCCH}} = 15.7 \text{ Hz}$) bemerkbar. Das Proton an C^4 rückt um etwa 0.2 ppm zu höherem Feld, die Größe der endocyclischen PCCH-Kopplung ($\sim 20 \text{ Hz}$) bleibt dabei i.w. unverändert. Sowohl die starke Downfield-Verschiebung der Phosphorsignale um etwa 23 ppm als auch die der Protonensignale der P-Me-Gruppen um etwa 0.7 bis 0.9 ppm infolge der positiven Ladung auf dem Phosphor zeigen die Bildung eines Phosphoniumsalzes an. Interessant ist, daß die Methylierung offensichtlich stereospezifisch abläuft: Die ^1H -NMR-Spektren lehren, daß von den beiden möglichen cis-trans-Isomeren

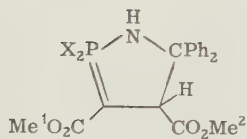


nur ein einziges, aus sterischen Gründen vermutlich das trans-Isomere entsteht.

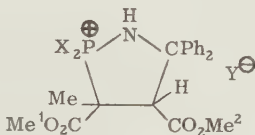
Ein Vergleich der Verschiebungen der Methoxygruppen im Ausgangsprodukt 113 mit denen der methylierten Verbindungen 115 und 116 (Tabelle 26) zeigt, daß jeweils eine Methoxygruppe hinsichtlich ihrer ^1H -Verschiebung von der Methylierung nahezu unberührt bleibt, während die zweite um etwa 0.3 ppm nach tieferem Feld rückt. Da sich die elektronischen Verhältnisse bei der Methylierung des C^3 -Kohlenstoffs in erster Linie für die ehemals ungesättigte Ester-Me-Gruppe ändern, wird mit dieser Überlegung eine Zuordnung der beiden Ester-Me-Gruppen möglich.

Außerdem läßt sich die Methoxycarbonylgruppe an C^4 der Δ^2 -1,2-Azaphospholine hinsichtlich ihrer chemischen Umgebung mit der entsprechenden C^4 -Estergruppe der Δ^1 -1,2-Azaphospholine vergleichen (Tabelle 26).

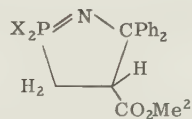
Tabelle 26 Verschiebungen der Methoxy-carbonyl-Protonen im Δ^2 -Azaphospholin 113, seinem Methojodid 115 bzw. Methosulfat 116 und den Δ^1 -Azaphospholinen 67, 70 und 73



113



115, 116



67, 70, 73

	X	Y	δ CO ₂ Me ¹		δ CO ₂ Me ²	
<u>113</u>	Me	-	-3.42	-3.51	-3.02	-3.06
<u>115</u>	Me	J	-3.77		-3.06	
<u>116</u>	Me	MeSO ₄	-3.73		-3.02	
<u>67</u>	Ph	-	-		-2.98	
<u>70</u>	Me	-	-		-3.02	
<u>73</u>	MeO	-	-		-2.98	

Auch bei den Δ^2 -1,2-Azaphospholinen ist also das Signal bei tieferem Feld der ungesättigten Methoxycarbonylgruppe zuzuordnen.

3.2 Die Alkylphosphinimin/Aminophosphinmethylen-Triadentautomerie

Die prototrope Umlagerung der Δ^1 - zu den Δ^2 -1,2-Azaphospholinen (Kap. 3.1) stellt im großen Feld der Triadentautomerien mit tetravalenten P^V als Mittelglied einen noch nicht untersuchten cyclischen Sonderfall dar. Die bisher in zahlreichen Veröffentlichungen diskutierten phosphorhaltigen Systeme sind in Tabelle 27 zusammengefaßt. Auf die zum Teil sehr umfangreiche Literatur wird dabei nicht eingegangen; es sind lediglich repräsentative Literaturstellen angegeben.

Tabelle 27 Triadentautomerien an phosphorhaltigen Systemen

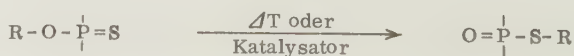
	System a)	Lit.	Bemerkungen
I	$\text{HO}-\text{P}=\text{O} \rightleftharpoons \text{O}=\text{P}-\text{OH}$	-	trivial
II	$\text{HS}-\text{P}=\text{S} \rightleftharpoons \text{S}=\text{P}-\text{SH}$	-	trivial
III	$\text{HO}-\text{P}=\text{S} \rightleftharpoons \text{O}=\text{P}-\text{SH}$	87)	abhängig von den Resten am Phosphor und vom LM
IV	$\text{HO}-\text{P}=\text{NR} \rightleftharpoons \text{O}=\text{P}-\text{NHR}$	88, 90)	von R abhängig
V	$\text{HO}-\text{P}=\text{CR}_2 \rightleftharpoons \text{O}=\text{P}-\text{CHR}_2$	-	b)
VI	$\text{HS}-\text{P}=\text{NR} \rightleftharpoons \text{S}=\text{P}-\text{NHR}$	89)	bisher nur die NH-Form gefunden
VII	$\text{HS}-\text{P}=\text{CR}_2 \rightleftharpoons \text{S}=\text{P}-\text{CHR}_2$	-	b)
VIII	$\text{R}'\text{HN}-\text{P}=\text{NR} \rightleftharpoons \text{R}'\text{N}=\text{P}-\text{NHR}$	90)	von R bzw. R' abhängig
IX	$\text{R}'\text{HN}-\text{P}=\text{CR}_2 \rightleftharpoons \text{R}'\text{N}=\text{P}-\text{CHR}_2$	-	b), diese Arbeit
X	$\text{R}_2\text{HC}-\text{P}=\text{CR}_2 \rightleftharpoons \text{R}_2\text{C}=\text{P}-\text{CHR}_2$	91)	von R bzw. R, sowie vorhandenem Katalysator und der Temperatur abhängig

a) bisher bekannte Formen sind unterstrichen.

b) die zweite tautomere Form wurde bisher noch nicht in Betracht gezogen.

Da abgesehen von den beiden trivialen Fällen die Gleichgewichtslage von einer Reihe sich teilweise gegenseitig beeinflussender Faktoren abhängt, wie der Elektronegativität, Basenstärke und π -Donatorfähigkeit der den Phosphor flankierenden Atome oder Atomgruppen, sowie der Fähigkeit von R bzw. R' und/oder des Lösungsmittels, H-Brückenbindungen auszubilden, scheint es nur eine Frage der Wahl der geeigneten Bedingungen zu sein, um in den Fällen V-VII und IX die bisher noch unbekannte Gleichgewichtsform nachweisen zu können.

Ersetzt man den Wasserstoff in den genannten Systemen durch einen beliebigen Rest R, z.B. Alkyl oder Phenyl, so sind oft beide Isomere nicht nur in Form eines Gleichgewichts nachweisbar, sondern getrennt isolierbar und dann thermisch oder katalytisch ineinander überführbar. III mit Alk statt H stellt dabei unter dem Namen Pischschimuka-Umlagerung ²² wohl das geläufigste Beispiel dar:



Außerdem sind in diesem Fall oft auch Derivate der sonst bisher nicht bekannten Gleichgewichtsform isolierbar, z.B. die Oxy-phosphinmethylene $\text{RO}-\text{P}=\text{CR}_2$ ⁹².

Da sich in vielen Fällen (Kap. 7) RC- durch R₂P- ersetzen läßt u.u., mag es sinnvoll erscheinen, die Triadentautomerie der Systeme



für X = RC- bzw. R₂P- zu vergleichen. Für den Fall der zum Fünfring geschlossenen Systeme ist dies in Tabelle 28 durchgeführt.

Tabelle 28 Lage des Triadentautomeriegleichgewichts $\text{HC} \begin{array}{c} | \\ \vdots \end{array} - \text{X} = \text{N} - \rightleftharpoons \text{C} = \text{X} - \text{NH} -$ bei PN (X = R₂P)- bzw. CN (X = RC)- Fünfringsystemen

	A	B
I		
II		
III		

Innerhalb der Triadentautomerie



sollte der Kohlenstoff bei Abwesenheit besonderer Substituenteneffekte aufgrund seiner geringeren Elektronegativität verglichen mit dem Stickstoff das basischere Zentrum darstellen. Man würde also sowohl für die Δ¹-1.2-Azaphospholine (X = R₂P) wie für die Δ¹-Pyrroline (X = RC) ⁹³ die CH-Form erwarten, die auch tatsächlich gefunden wird (Tabelle 28 I, A/B).

Die Einführung eines elektronenziehenden Alkoxy-carbonylrestes Y am Kohlenstoff



erniedrigt dessen Basizität. Dennoch bleibt die Lage des Gleichgewichts zunächst offen, da sich dieser Effekt über das Mittelglied X des Triadensystems dem Stickstoff als zweitem Basizitätszentrum in unterschiedlichem Ausmaß mitteilen kann. Für die Lage des Tautomeriegleichgewichts sollte also die Fähigkeit von X, Teil einer Konjugationskette zu sein, eine wesentliche Rolle spielen. Ein Vergleich von I und II (Tabelle 28) bestätigt dies. Der sp^3 -Phosphor als mäßiges Konjugationsglied bei IIA bewirkt, daß der Stickstoff gegenüber dem Kohlenstoff zum basischeren Zentrum wird: Es kommt zur Prototropie. Anders, wenn die Vermittlerrolle von einem sp^2 -Kohlenstoff ausgeübt wird: Die Basizitätsminderung beider Zentren verhindert, daß sich das Gleichgewicht zugunsten der NH-Form verschiebt. Deren Anwesenheit in spektroskopisch nicht meßbarer Konzentration wird jedoch durch cis/trans-Isomerisierungseffekte belegt.⁹⁴

Die Systeme IIIA und B bestätigen erneut den entscheidenden Einfluß des Konjugationsgliedes X auf die Lage des Tautomeriegleichgewichtes. Mit Kohlenstoff kann sich die NH-Form bei IIIB durch die Ausbildung eines aromatischen Systems stabilisieren. Dementsprechend ist bei IIIB neben der Pyrrolform eine Pyrroleninform gänzlich unbekannt.⁹⁵

Umgekehrt bei IIIA: Der sp^3 -Phosphor als schlechtes Konjugationsglied bewirkt, daß der Energiefehlbetrag zwischen der Azaphosphol- und der Phosphapyrrolform nicht durch die Ausbildung eines aromatischen Systems wie bei IIIB aufgebracht werden kann.

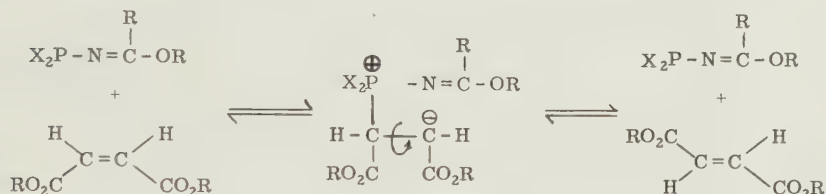
Die teilweise unterschiedliche Gleichgewichtslage der betrachteten cyclischen Systeme zeigt somit auch Grenzen des Konzepts auf, $\text{RC}-$ durch $\text{R}_2\text{P}-$ zu ersetzen, um zu analogen Verbindungen zu gelangen.

3.3 Versuche zur Darstellung von 1H-1.2-Azaphospholen (Phosphapyrrolen)

Während die Reaktion der Diphenylmethylenamino-phosphine mit doppelt aktivierten Olefinen in glatter Reaktion zu den Δ^2 -1.2-Azaphospholinen führt (Kap. 3.1), werden die Verhältnisse nur noch schwer überschaubar, wenn β -Alkoxy-methylenamino-phosphine in die Reaktion eingeführt werden. Es entstehen fast immer mehrere Produkte nebeneinander als öliges Substanzgemisch, dessen Auftrennung nicht gelungen ist. Immerhin

geben die NMR-Spektren teilweise Aufschluß über die sich abspielenden Reaktionen.

Eine der in Äther als Lösungsmittel ablaufenden Reaktionen ist die *cis*/*trans*-Isomerisierung des eingesetzten Olefins:



Da sich die olefinischen Protonen der Malein- bzw. Fumarsäureester in ihrer chem. Verschiebung charakteristisch voneinander unterscheiden (~ -6.25 ppm bzw. ~ -6.75 ppm), läßt sich diese Isomerisierung ^1H -NMR-spektroskopisch leicht verfolgen.

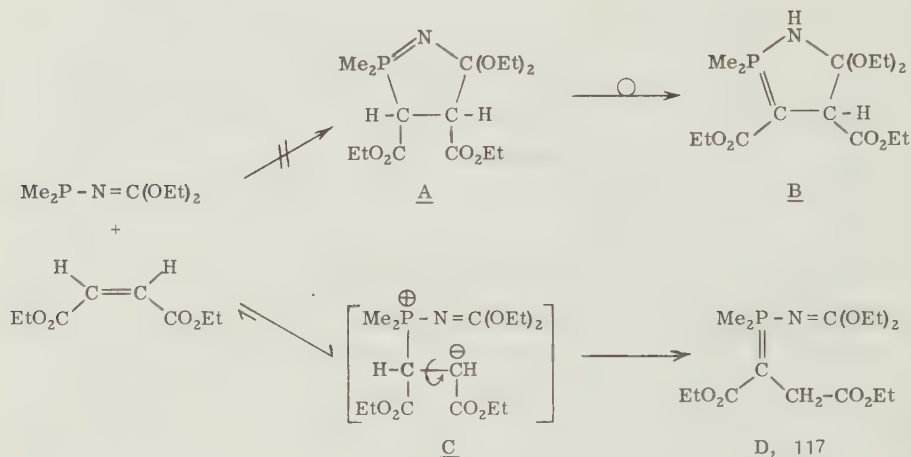
Die *cis*-*trans*-Isomerisierung von Maleinsäuredimethylester ist auch mit Triphenylphosphin bekannt.⁹⁶ Nach zwei Stunden und 150° in Substanz liegen bei Zusatz von 1% PPh_3 etwa 20% des eingesetzten Esters als Fumarsäuredimethylester vor, bei Zusatz von 10% PPh_3 ist die Isomerisierung unter denselben Bedingungen praktisch vollständig. Sie läßt sich mit Triphenylphosphin aber auch unter den bei der Cycloaddition angewandten milden Reaktionsbedingungen durchführen.⁹⁷ In Methylenchlorid bei Raumtemperatur liegen nach 4 Stunden Reaktionsdauer 20%, nach 1 Tag 64% des eingesetzten Maleinsäuredimethylesters als Fumarsäuredimethylester vor, während die Isomerisierung nach 7 Tagen praktisch vollständig ist.

Auch bei der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{P}-\text{N}=\text{C}(\text{OEt})_2$ mit Maleinsäurediäthylester (Versuch 113) nach 20 Stunden Reaktionsdauer bei Raumtemperatur liegen neben 5% unverändertem Maleinsäuredimethylester 19% des eingesetzten Esters als Fumarsäurediäthylester vor, der sich bei einer Vakuumdestillation des Reaktionsgemisches isolieren läßt.

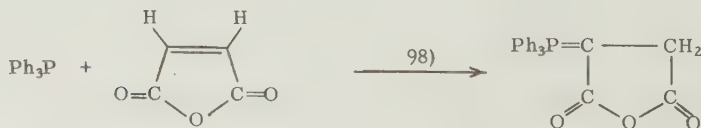
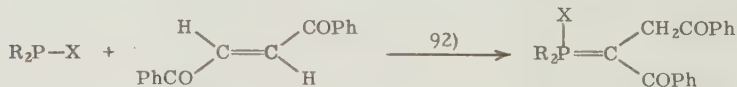
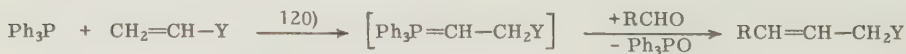
Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt neben einem intensiven Signal bei -45.8 ppm geringe Mengen einer zweiten phosphorhaltigen Substanz mit einer chemischen Verschiebung von -35.8 ppm. Die bei der Hochvakuumdestillation abgetrennte Hauptfraktion, ein gelbes, zähflüssiges Öl, erweist sich als reine Substanz mit einem ^{31}P -Signal bei -45.5 ppm und analytisch als 1:1-Produkt einer Umsetzung des Dipols mit dem Dipolarophil.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt nur eine Art von P-Me-Gruppen als Dublett bei -1.77 ppm ($J_{\text{PCH}} = 15.0$ Hz). Weiterhin erkennt man zwischen -1.0 und 1.5 ppm die Triplettssignale

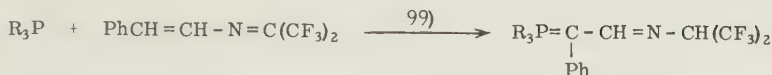
von insgesamt vier Methyl- und zwischen -3,8 und -4,3 ppm die Quadruplettsignale von vier jeweils intensitätsgleichen Methylengruppen. Ein 2H-Dublett bei -3,28 ppm zeigt eine Kopplungskonstante von 0,8 Hz. Damit scheiden Strukturen wie A oder B für das Reaktionsprodukt aus.



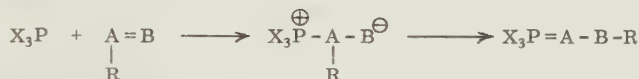
Denkbar wäre eine Umlagerung des intermediär auftretenden Betains C - für dessen Existenz die cis/trans-Isomerisierung eines Teils des eingesetzten Maleinesters einen Beleg liefert - zu D, einem Phosphinmethylen. Eine solche 1,2-Prototropie ist aus der Reaktion von Phosphinen mit Olefinen ebenfalls bekannt:



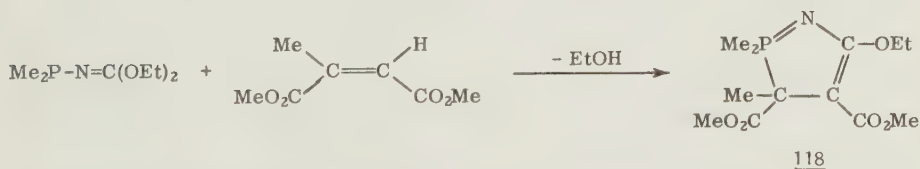
Auch eine 1,4-Prototropie wurde unlängst bekannt:



Unter diesen Reaktionstyp der Stabilisierung eines β -Phosphonium-ylids durch eine 1,2-Umlagerung



fällt auch die Reaktion eines Methylenamino-phosphins mit Bis(trimethylsilyl)diimin (Kap. 6.2). Die 1,2-Umlagerung des Betains C wird plausibel, wenn man bedenkt, daß die auf dem Methylenamin-Kohlenstoff im Betain C induzierte positive Ladung auch von den freien Elektronenpaaren der beiden benachbarten Sauerstoffatome teilweise kompensiert werden kann. Dadurch wird die Ringschlußreaktion C $\rightarrow$ A so weit verlangsamt, daß die Prototropie C $\rightarrow$ D des aktivierten Protons an C³ zur bevorzugten Konkurrenzreaktion wird. Bezeichnend in diesem Sinne ist, daß bei den Diphenylmethylenamino-phosphinen trotz gleicher Aktivierung des Protons an C³ die Ringschlußreaktion eintritt (Kap. 3.1), ebenso wie bei der Umsetzung von Me₂P-N=C(OEt)₂ mit Citraconsäure-dimethylester, bei dem das aktivierte Proton an C³ durch einen Rest stark vermindelter Mobilität ausgetauscht ist (Versuch 114):



Hier kommt es zur normalen Cycloaddition unter nachfolgender Äthanol-Abspaltung (Kap. 2.2).

118 zeigt im ³¹P-Spektrum ein Signal bei -71.6 ppm, im ¹H-NMR-Spektrum die Signale zweier verschiedener P-Me-Gruppen bei -1.58 ppm (J_{PCH} = 12.7 Hz) bzw. -1.75 ppm (J_{PCH} = 13.0 Hz) und zwei verschiedene Methoxycarbonylsignale bei -3.48 ppm bzw. -3.69 ppm. Das Signal der C³-Me-Gruppe erscheint als Dublett bei -1.63 ppm (J_{PCHH} = 15.2 Hz) und die der C⁵-Äthoxygruppe als Quadruplett bei -4.28 ppm und

Triplett bei -1.28 ppm ($J_{\text{HCCH}} = 7.0$ Hz). $\text{Ph}_2\text{P-N}=\text{C}(\text{OEt})_2$ reagiert unter diesen Bedingungen nicht mehr mit Citraconsäuredimethylester.

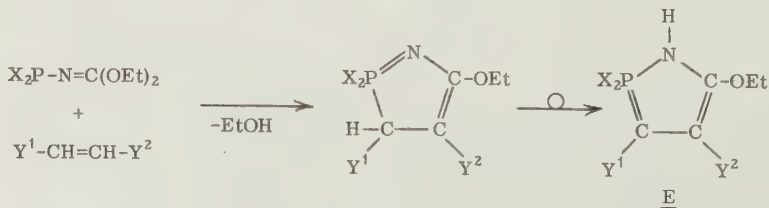
Stellt das durch die Prototropie $\text{C} \rightarrow \text{D}$ entstandene Phosphinmethylen 117 auch ein plausibles Endprodukt der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{P-N}=\text{C}(\text{OEt})_2$ mit Maleinsäurediäthylester dar, so bleiben doch einige Punkte des ^1H -NMR-Spektrums dieser Verbindung ungeklärt, so die sehr kleine PCCH-Kopplung des 2H-Dubletts bei -3.2 ppm von 0.8 Hz und die Existenz von vier verschiedenen Äthoxygruppen im Verhältnis $1:1:1:1$. Die an sich denkbaren cis/trans-Isomeren bezüglich der Imin-Doppelbindung wurden ja weder bei den Methylenamino-phosphinen, noch den -sulfiden oder -methojodiden gefunden (Kap. 1.1).

Noch unübersichtlicher werden die Verhältnisse bei der Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{P-N}=\text{C}(\text{OR})_2$ mit Malein- bzw. Fumarsäureestern. Im ^{31}P -NMR-Spektrum des Rohprodukts aus der Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{P-N}=\text{CPh}(\text{OEt})$ mit Maleinsäurediäthylester erscheinen bereits 8 verschiedene Signale, während das ^1H -NMR-Spektrum nicht mehr interpretierbar ist.

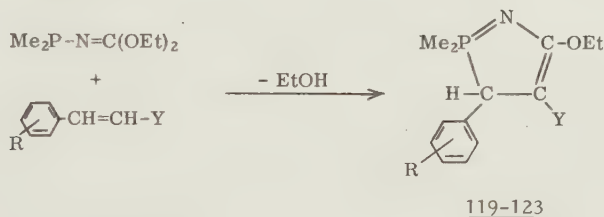
Immerhin kann man ihm entnehmen, daß auch hier ein Teil des Malein- zum Fumarsäureester isomerisiert wurde. Nach der Hochvakuumdestillation des Rohprodukts, bei der der größte Teil der Substanz im Kolben verharzte, ließ sich im Destillat u.a. $\text{Ph}_2\text{P-OEt}$ durch sein $\delta^{31}\text{P}$ -Signal bei -112.5 ppm ³⁶ identifizieren.

Die cis/trans-Isomerisierung der eingesetzten Ester wird in polareren Lösungsmitteln (CH_2Cl_2) bei höheren Temperaturen (Rückfluß) zur Hauptreaktion. Aus der Reaktion von $\text{Ph}_2\text{P-N}=\text{C}(\text{OEt})_2$ mit Maleinsäuredimethylester (Versuch 115) lassen sich so 80% Fumarsäuredimethylester isolieren. 20% des Maleinsäuredimethylesters bleiben unverändert.

Die Umsetzungen dieses Kapitels wurden mit dem Ziel durchgeführt, das Proton an C^3 im 3H-1.2-Azaphosphol zu aktivieren, um damit nach einer wie in Kap. 3.1 bzw. 3.2 besprochenen Triadentautomerie ein Phosphapyrrol E zu isolieren:



Nachdem die Aktivierung des C³-Protons durch einen (Y¹=Y²=) Carbonesterrest nicht zu dem gewünschten Ergebnis führte, wurden Nitroarylreste als weniger stark aktivierende Gruppen Y¹ eingeführt. Die Umsetzung von nitrosubstituierten Zimtsäureestern mit Me₂P-N=C(OEt)₂ führte jedoch nur zu den schon in Kap. 2.2 besprochenen 3H-1,2-Azaphospholen 119-123



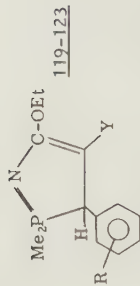
	<u>119</u>	<u>120</u>	<u>121</u>	<u>122</u>	<u>123</u>
Y	CO ₂ Me	CO ₂ Me	CO ₂ Me	COMe	CO ₂ Et
R	o-NO ₂	m-NO ₂	p-NO ₂	p-NO ₂	p-NO ₂
Versuch	116	114	118	119	120

119-123 sind gelbe bis orangerote, kristalline Verbindungen, die sich mit intensiv roter Farbe in Methylenchlorid lösen. Ihre NMR-Daten sind in Tabelle 29 angegeben.

Eine der Umsetzungen mit p-Nitrozimtsäureäthylester führte in 57% Ausbeute zu einer schwarzvioletten, kristallinen Verbindung (Versuch 121). Aus dem ¹H-NMR-Spektrum war zu entnehmen, daß es sich dabei um ein Substanzgemisch aus etwa 20% der Verbindung 123 und 80% einer weiteren Verbindung 124 mit folgenden Signalen handelte: δ³¹P = -35.3 ppm; δPMe¹ = -1.87 ppm (J_{PCH} = 13.4 Hz); δPMe² = -1.90 ppm (J_{PCH} = 13.2 Hz); δEt: -1.20 ppm (t), -4.30 ppm (q) J_{HCC} = 7.0 (OEt); -1.38 ppm (t) -4.37 (q); J_{HCC} = 7.0 Hz (CO₂Et).

Da die Analysenwerte mit denen von 123 übereinstimmen, kann angenommen werden, daß es sich um ein Prototropisomeres dieser Verbindung handelt. Von den vier weiteren möglichen Isomeren des 3H-Azaphosphols 123 (F-I)

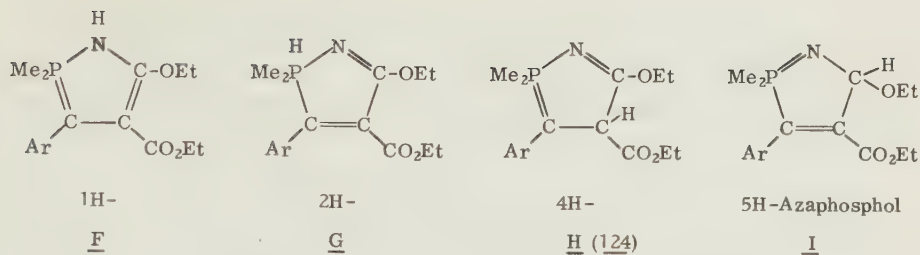
Tabelle 29 NMR-Daten der 3H-Azaphosphole



		$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}$ (ppm)						J (Hz)				
	Y	R	PMe	PCH	CH ₂ (Y)	CH ₃ (Y)	H α	H β	PCH (Me)	PCH HCCH (Y)	HCCH (OEt)		
			trans	cis					trans	cis			
<u>119</u>	CO ₂ Me	O-NO ₂	-1.87	-1.30	-4.85	-3.35	-4.38	-1.36	13.2	13.4	14.5 ^{a)}	7.0	
<u>120</u>	CO ₂ Me	m-NO ₂	-1.83	-1.33	-4.68	-3.44	-4.40	-1.40	14.0	12.2	11.8	7.0	
<u>121</u>	CO ₂ Me	p-NO ₂	-1.80	-1.20	-4.67	-3.42	-4.37	-1.36	13.0	12.0	12.0	7.0	
<u>122</u>	COMe	p-NO ₂	-1.71	-1.21	-4.96	-2.22	-4.37	-1.37	13.3	13.3	11.8	6.9	
<u>123</u>	CO ₂ Et	p-NO ₂	-1.78	-1.28	-4.67	-0.92	-4.27	-1.35	13.4	13.0	12.5	7.2	7.0

a) Die endocyclische PCH-Kopplung ist hier ausnahmsweise größer als die exocyclische. (Kap. 2.1, 2.2)

b) cis und trans beziehen sich hier auf die Stellung gegenüber dem Nitrophenylrest.

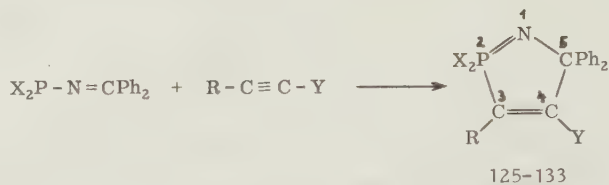


kann man alle außer H ausschließen: F müßte im ^1H -NMR-Spektrum wegen seiner Ringsymmetrie zwei identische P-Me-Gruppen zeigen. G scheidet aus der Überlegung aus, da ein pentakoordinierter Phosphor im Fünfring keine Alkylsubstitution duldet.¹⁰⁰ Zudem wäre G spektroskopisch durch seine positive Phosphorverschiebung und PH-Kopplung leicht zu identifizieren. Für I schließlich würde man keinesfalls eine schwarz-violette Farbe erwarten, da das entsprechende 5H-5,5-diphenylsubstituierte 1,2-Azaphosphol 129 (Kap. 2.3) nur rosarot gefärbt ist. Für das 4H-Isomere H spricht neben den NMR-Daten vor allem die intensive dunkle Farbe. Aus der Literatur ist bekannt, daß o- und p-nitroarylsubstituierte Phosphinmethylene tief schwarzrot gefärbt sind.¹⁰¹

Das Ergebnis von Versuch 116 konnte jedoch trotz mehrfacher Wiederholung nicht reproduziert werden. Die Hochtemperatur-NMR-Spektren von 119-123 lassen zwar eine Veränderung gegenüber den bei Normaltemperatur aufgenommenen erkennen, eine eindeutige Interpretation ist jedoch nicht möglich.

4 1,3-dipolare Cycloadditionen mit Acetylenverbindungen: 5H-1,2-Azaphosphole

Methylenamino-phosphine $X_2P-N=CPh_2$ reagieren auch mit aktivierten Acetylenverbindungen zu stabilen 1:1-Addukten:



	<u>125</u>	<u>126</u>	<u>127</u>	<u>128</u>	<u>129</u>	<u>130</u>	<u>131</u>	<u>132</u>	<u>133</u>
X	Me	Me	Me	Me	Me	Ph	Ph	Ph	Ph
R	MeO ₂ C	H	Me	Ph	p-NO ₂ C ₆ H ₄	MeO ₂ C	H	Me	Ph
Y	CO ₂ Me	CO ₂ Et	CO ₂ Et	CO ₂ Et	CO ₂ Et	CO ₂ Me	CO ₂ Et	CO ₂ Et	CO ₂ Et
Versuch	122	123	124	125	126	127	128	129	130

Die 5H-1,2-Azaphosphole 125-133 sind farblose bis hellrote, kristalline Verbindungen. Ihre NMR-Daten sind in Tabelle 30 zusammengefaßt.

Abbildung 22 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von 127

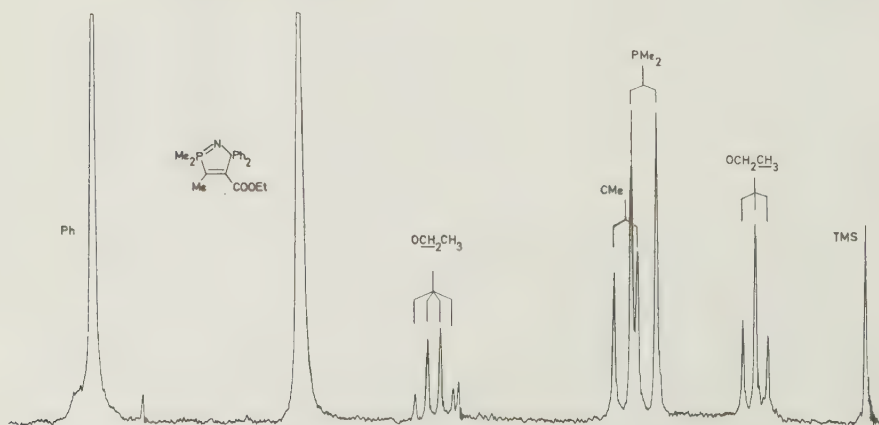
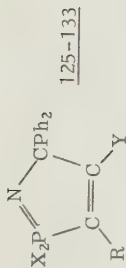


Abbildung 22 ¹H-NMR-Spektrum von 127

Tabelle 30 NMR-Daten der 5H-1,2-Azaphosphole $\overline{125-133}$



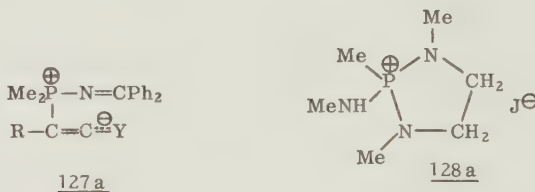
	X	R	Y	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}$ (ppm)				J (Hz)			
					PMe	R (Me)	CH ₂ (Y)	CH ₃ (Y)	PCH	PCCH	HCCH	
<u>125</u>	Me	MeO ₂ C	CO ₂ Me	-55.1	-1.74	-3.80 ^{b)}		-3.54 ^{b)}	13.9			
<u>126</u>	Me	H	CO ₂ Et ^{a)}	-62.9	-1.70		-4.10	-1.08	13.0			7.0
<u>127</u>	Me	Me	CO ₂ Et	-68.0	-2.06	-2.22	-4.07	-1.03	13.6	12.4		7.0
<u>128</u>	Me	Ph	CO ₂ Et	-58.6	-1.72		-3.78	-0.73	12.8			7.0
<u>129</u>	Me	pNO ₂ -C ₆ H ₄	CO ₂ Et	-55.1	-1.94		-4.05	-1.01	13.7			7.1
<u>130</u>	Ph	MeO ₂ C	CO ₂ Me	-47.4		-3.67 ^{b)}		-3.56 ^{b)}				
<u>131</u>	Ph	H	CO ₂ Et ^{a)}	-48.2			-4.09	-1.10				7.1
<u>132</u>	Ph	Me	CO ₂ Et	-53.4		-2.10	-4.08	-1.03		12.6		7.2
<u>133</u>	Ph	Ph	CO ₂ Et	-48.4			-3.86	-0.76				7.2

- a) Das C³-Proton liegt im Phenylprotonenbereich und entzieht sich der Beobachtung.
 Ein 100 MHz-Spektrum von 126 zeigt das olefinische Proton als Dublett bei -5.39 ppm ($J_{\text{PCH}} = 9.5$ Hz)
- b) Die Zuordnung der beiden Methoxycarbonylsignale ist willkürlich.

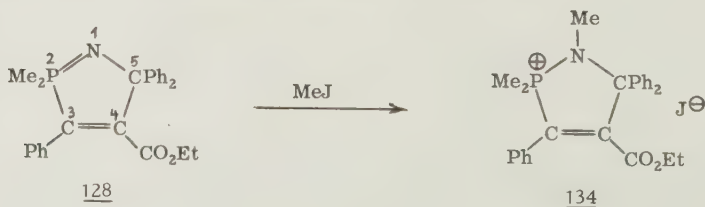
Aus den $\delta^{31}\text{P}$ -Werten der 5H-1.2-Azaphosphole entnimmt man, daß der Phosphor in den P,P-diphenylsubstituierten Verbindungen stets besser abgeschirmt ist als in den entsprechenden P,P-dimethylsubstituierten, was sich in einer Feldaufverschiebung der Phosphorsignale um etwa 10-15 ppm bemerkbar macht. Die in jedem Fall noch stark negativen Verschiebungen belegen die monomere Struktur dieser Verbindungen.

Die ^1H -Verschiebungen ebenso wie die PCH-Kopplungen bei den P,P-dimethylsubstituierten 5H-1.2-Azaphospholen liegen im erwarteten Bereich, vergleicht man mit den 3H-1.2-Azaphospholen (Tabellen 15 und 16). Die relativ kleine PCCH-Kopplung von 12.4 bzw. 12.6 Hz bei den 3-methylsubstituierten Verbindungen könnte ihre Ursache im verminderten s-Charakter der endocyclischen PC-Bindung haben (vgl. Kap. 2.1).

Der Nachweis der Azaphospholstruktur gestaltet sich bei den 5H-1.2-Azaphospholen schwieriger als bei den restlichen Fünfring-Phosphazenen, wenngleich eine solche Struktur aus Analogiegründen wahrscheinlich ist. Die Äquivalenz der P-Me-Gruppen im ^1H -NMR-Spektrum steht zwar im Einklang mit der Symmetrie des Ringes, beweist den Ringschluß aber nicht, da ein Phosphonium-Betain 127a ebenfalls nur eine Art von P-Me-Gruppen zeigen würde.



Ein Versuch, die Symmetrie des Azaphospholsystems durch eine Methylierung an der 3- bzw. 4-Position zu zerstören, mißlang. Mit einem Überschuß von Methyljodid in Methylenchlorid wird 128 am Stickstoff methyliert (Versuch 131):



$\delta^{31}\text{P}$ fällt bei der Methylierung von 128 von -58.6 auf -71.4 ppm bei 134. Die P-Me-Gruppen sind nach wie vor identisch, ihre ^1H -Signale zu tieferem Feld ($\delta^1\text{H} = -2.62$ ppm; $J_{\text{PCH}} = 12.9$ Hz) verschoben. Die N-Me-Gruppe, deren Signal bei -2.75 ppm als Dublett ($J_{\text{PNCH}} = 9.1$ Hz) erscheint, ist mit den N-Me-Gruppen im Fünfring von 128a ($\delta^1\text{H} = -2.87$ ppm; $J_{\text{PNCH}} = 10.7$ Hz) vergleichbar.¹⁰² Für eine $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplung ist der Wert von 9.1 Hz zu groß,¹⁰³ so daß man eine C-Methylierung von 127a ausschließen kann.

Auch die Additionsrichtung kann nur für R = Me und H durch die beobachteten J_{PCCH} - und J_{PCH} -Kopplungen belegt werden (Tabelle 30). Da die den Methylenamino-phosphinen vergleichbaren Nitrilylide (Kap. 7) mit Propiol- und Phenylpropioisäure umgekehrte Additionsrichtungen verwirklichen,¹⁵⁸ ist die formulierte Orientierung der Phenylpropioisäureaddukte willkürlich. Weder die Umsetzung von P,P-Dimethoxy- noch die von β -Alkoxy-methylenamino-phosphinen mit Acetylenverbindungen führte zu definierten Produkten. Es entstanden jeweils schwarzrote, zähflüssige Öle, deren NMR-Spektren nicht interpretierbar waren.

5 1.3-dipolare Cycloadditionen mit Carbonylverbindungen

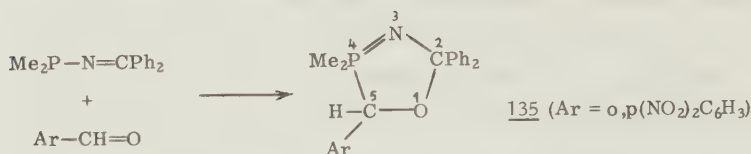
Die relativ glatt verlaufenden 1.3-dipolaren Cycloadditionen besonders der P,P-dimethyl-substituierten Methylenamino-phosphine mit Dipolarophilen der Alken- und Alkinreihe legten es nahe, ihre dipolare Aktivität auch gegenüber Dipolarophilen mit Heteroatomen zu testen, wenngleich diese häufig hinter analog konstituierten CC-Dipolarophilen in der Additionsbereitschaft zurückstehen.¹⁰⁴ Da Hetero-Dipolarophile bei der 1.3-dipolaren Cycloaddition mit Nitrilyliden als den Methylenamino-phosphinen vergleichbaren 1.3-Dipolen (Kap. 7) beide Additionsrichtungen realisieren,¹⁰⁷ und von Phosphinen (d.h. allgemein Verbindungen des dreiwertigen, dreifach koordinierten Phosphors) ebenfalls bekannt ist, daß sie z.B. C=O-Doppelbindungen primär sowohl am Kohlenstoff als auch am Sauerstoff angreifen können,¹⁰⁵ waren hier interessante Ergebnisse zu erwarten.

5.1 Δ^3 -1.3.4- und Δ^2 -1.3.2-Oxazaphospholine

Die Umsetzung von $\text{Me}_2\text{P}=\text{N}=\text{CPh}_2$ mit o,p-Dinitrobenzaldehyd in Äther bei Raumtemperatur führt in 70% Ausbeute zu einem kristallinen 1:1-Addukt (Versuch 132). Es zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei -55.8 ppm. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum erkennt man die Nichtäquivalenz der beiden P-Me-Gruppen am Auftreten zweier Dubletts bei

-1.22 ppm ($J_{\text{PCH}} = 13.9$ Hz) und -1.43 ppm ($J_{\text{PCH}} = 14.7$ Hz).

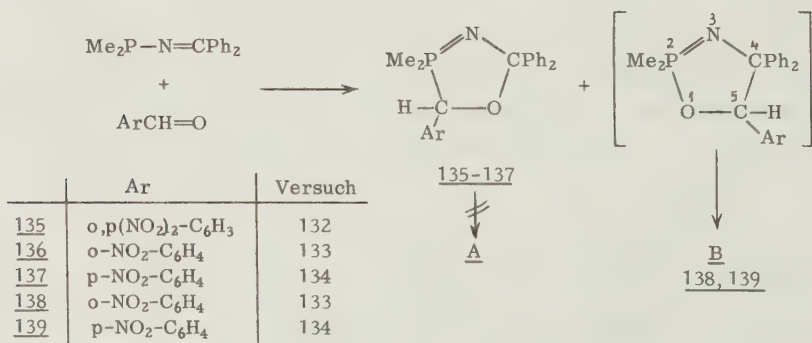
Die NMR-Spektren belegen somit die Δ^3 -1.3.4-Oxazaphospholinstruktur 135.



p-Nitrobenzaldehyd (o-Nitrobenzaldehyd verhält sich diesbezüglich gleich (Versuch 133)) zeigt jedoch gegenüber $\text{Me}_2\text{P}-\text{N}=\text{CPh}_2$ ein komplexeres Verhalten. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei Versuch 132 entsteht ein gelber, kristalliner Niederschlag, der sich analytisch als 1:1-Addukt erweist (Versuch 134). Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Rohprodukts in Methylenchlorid (Abbildung 23) zeigt ein Signal bei -54.7 ppm und ein weiteres bei +50.8 ppm im Verhältnis von etwa 2:1.

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 24) zeigt neben zwei P-Me-Dubletts bei -1.03 ppm ($J_{\text{PCH}} = 13.6$ Hz) und -1.50 ppm ($J_{\text{PCH}} = 14.2$ Hz) zwei A-Signale eines $\text{A}_3\text{XX}'\text{A}_3'$ -Spin-systems, deren Zentren bei -1.03 ppm ($J+J' = 13.6$ Hz) und -1.72 ppm ($J+J' = 12.8$ Hz) liegen, im Verhältnis von ebenfalls etwa 2:1.

Es liegt nahe, daß es sich bei den beiden zusammensetzungsmäßig offenbar gleichen Komponenten des Produkts um Isomere aufgrund unterschiedlicher Additionsrichtung des Dipolarophils handelt:



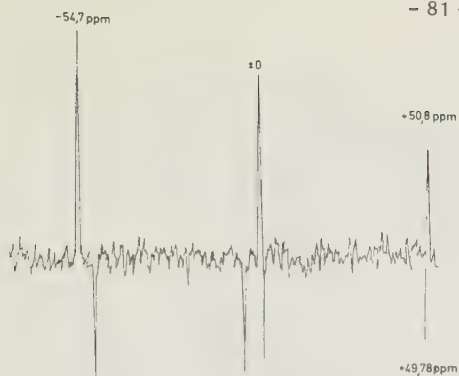


Abb. 23 ^{31}P -NMR-Spektrum von 137 + 139

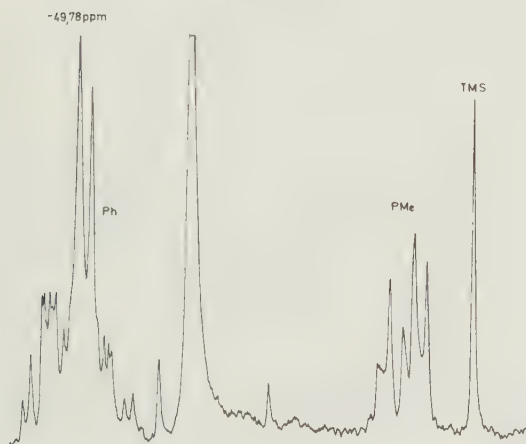


Abb. 24 ^1H -NMR-Spektrum von 137 + 139 (Sweep-Bereich 1000 Hz)

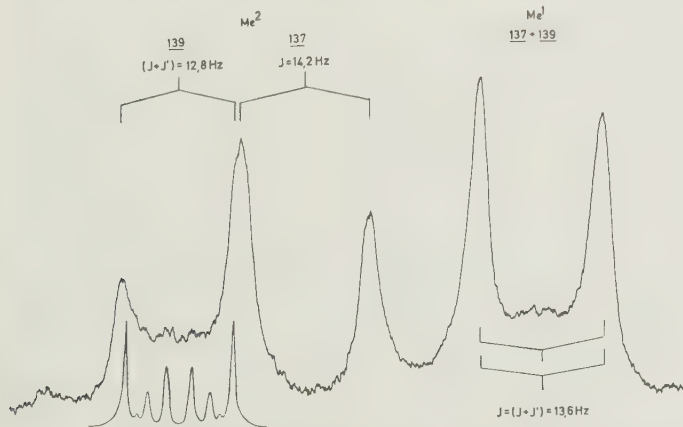
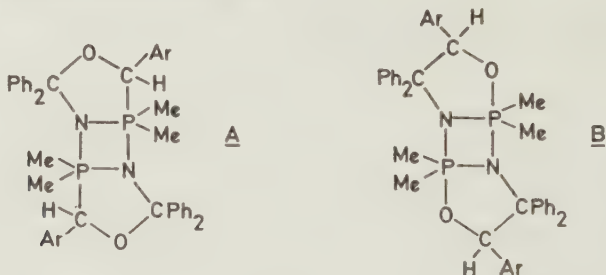


Abb. 25 P-Me-Protonenbereich des ^1H -NMR-Spektrums von 137 + 139 (Abb. 24) (sweep-Bereich 100 Hz). Zum Vergleich ist ein berechnetes $\text{A}_3\text{XX}'\text{A}_3'$ -Spektrum angegeben. (nach K. Schumann, Diss. München 1972, $\text{L}/\text{J}_\text{X} = 24.0 \text{ Hz}$; $\text{J} = 12.0 \text{ Hz}$ $\text{J}' = 0.01 \text{ Hz}$ $\text{L} = \text{J}-\text{J}'$; $\text{J} = \text{J}_{\text{AX}} = \text{J}_{\text{A}'\text{X}'}; \text{J}' = \text{J}_{\text{AX}'} = \text{J}_{\text{A}'\text{X}}; \text{J}_\text{X} = \text{J}_{\text{XX}'}$)

Für eines davon findet man benachbarte, symmetrieäquivalente PMe_2 -Gruppen ($\text{A}_3\text{XX}'\text{A}_3'$ -Spinsystem) und pentakoordinierten Phosphor ($\delta^{31}\text{P}$ zu hohem Feld 100). Das spricht unausweichlich für die Dimerisierung eines der beiden Primäraddukte. Von den beiden möglichen Dimeren A und B

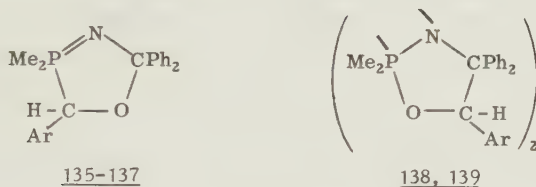


ist A wenig wahrscheinlich, da eine CR_2 -Gruppe die axiale Lage im Fünfring des Dimeren einnehmen würde. Diese Lage wird aber bei pentakoordiniertem P^{V} bevorzugt von stark elektronegativen Substituenten eingenommen.^{100,106} Zudem wäre nicht zu erklären, warum alle anderen im Laufe dieser Arbeit besprochenen Phosphazene-Fünfringe mit einer CR_2 -Gruppe in der 3-Position monomer vorliegen, während auch die auf anderem Wege dargestellten Fünfring-Phosphazene mit Sauerstoff in der gleichen Position sich als dimer erwiesen.⁶⁶ B mit Sauerstoff in der 3-Position kann somit die Bildung eines Dimeren erklären.

Sämtliche Trennungsversuche führten nur zur Isolierung des Monomeren. Nur dieses wird auch isoliert, wenn man die Cyclisierungsreaktion in Benzol bei 60° vornimmt. Auch Versuche, nur das Dimere gezielt darzustellen, hatten keinen Erfolg: Vereinigt man die beiden Komponenten bei niedriger Temperatur (-70°) in Äther und läßt dann langsam auf Raumtemperatur erwärmen, so isoliert man das gleiche Produktverhältnis wie bei Versuch 134. In Methylenchlorid bei -70° entstehen drei Verbindungen mit ^{31}P -Signalen bei -54.7 , -43.0 und -34.6 ppm. Während das Signal bei -54.7 ppm dem Fünfring 136 zuzuordnen ist, konnten die beiden anderen Verbindungen nicht eindeutig identifiziert werden. Das letztgenannte Signal könnte womöglich dem Phosphinoxid $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})-\text{N}=\text{CPh}_2$ zugeordnet werden (Kap. 5.2).

Die NMR-Daten von 135-139 sind in Tabelle 31 noch einmal zusammengefaßt.

Tabelle 31 NMR-Werte der monomeren Δ^3 -1.3.4-Oxazaphospholine und der dimeren Δ^2 -1.3.2-Oxazaphospholine



			$\delta^1\text{H}$ (ppm) ^{a)}		J_{PCH} (Hz)		$(J+J')$ _{PCH} (Hz)	
	Ar	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	PMe ¹	PMe ²	Me ¹	Me ²	Me ¹	Me ²
135	o,p(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃	-55.8	-1.22	-1.43	13,9	14.7		
136	o-NO ₂ C ₆ H ₄	-54.2	-1.17	-1.40	13.8	14.0		
137	p-NO ₂ C ₆ H ₄	-54.7	-1.03	-1.50	13.6	14.2		
138	o-NO ₂ C ₆ H ₄	+50.6	-0.97	-1.58			13.6	12.0
139	p-NO ₂ C ₆ H ₄	+50.8	-1.03	-1.72			13.6	12.8

- a) Das ehemals aldehydische Proton liegt im Bereich der Phenylprotonen und entzieht sich so der Beobachtung.

Vergleicht man die Orientierungsphänomene bei den Cycloadditionen der Methylaminophosphine mit denen des Benzonitril-[4-nitrobenzylids] und des Diphenylnitrilimins ¹⁰⁷ (Tabelle 32), so erkennt man eine Übereinstimmung zwischen dem Nitrilylid und dem Methylamino-phosphin. Der RC/R₂P-Formalismus ist hier also offensichtlich gerechtfertigt. Hierauf wird in Kap. 7 weiter eingegangen.

Tabelle 32 Vergleich der Additionsrichtungen von Diphenylmethylamino-P.P-dimethylphosphin mit Benzonitril-[4-nitro-benzylid] und Diphenylnitrilimin ^{a)}

$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4$ (p-NO ₂)		$\text{Me}_2\text{P}-\text{N}=\text{CPh}_2$		$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{N}-\text{Ph}$	
CH ₂ =CH-Y	-	CH ₂ =CH-Y	-	CH ₂ =CH-Y	-
RC≡C-Y	Y-C≡CR	RC≡C-Y	?	RC≡C-Y	Y-C≡CR
R ₂ C=O	O=CR ₂	R ₂ C=O	O=CR ₂	-	O=CR ₂
R ₂ C=S	S=CR ₂	...	...	-	S=CR ₂
Y-C≡N	N≡C-Y	...	...	-	N≡C-Y

- a) die Additionsrichtung der Dipolarophile ist durch deren Schreibweise symbolisiert.

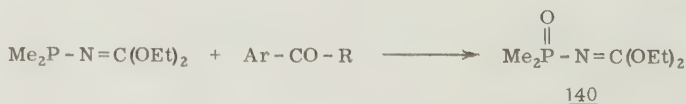
Während das "Prinzip des maximalen Gewinns an σ -Bindungsenergie" ¹⁰⁴ bei den Nitrilid-Additionen gegenstandslos ist, sollte es, wie ein Vergleich der Einfachbindungsenergien ¹⁰⁸ zeigt, aufgrund der großen Energiedifferenzen bei den Methylenamino-phosphinen von ebenso entscheidender Bedeutung sein wie bei den Nitrilimininen:

Einfachbindungs- energien in kcal/Mol	PO 84	PC 63	NO 48	NC 70
	<u>CC 83</u>	<u>CO 82</u>	<u>CC 83</u>	<u>CO 82</u>
	<u>167</u>	135	131	<u>152</u>

Obwohl die Energiedifferenz für die beiden Cycloaddukte aus Methylenamino-phosphinen noch um fast 10 kcal/Mol größer ist als für die aus Nitrilimininen, verwirklichen jene dennoch (zum Teil sogar ausschließlich (Versuch 132) die "schlechte" PC-Bindung und geben damit einen Hinweis auf die in diesem Fall untergeordnete Bedeutung des "Prinzips des maximalen Gewinns an σ -Bindungsenergie".

5.2 Versuche zur Darstellung von Oxazaphospholen

Die Umsetzung von $\text{Me}_2\text{P}-\text{N}=\text{C}(\text{OEt})_2$ mit verschiedenen nitrosubstituierten Carbonylverbindungen führte in keinem Fall zu den erwarteten Phosphazen-Fünfringen. Vielmehr ging dabei der Dipol vollständig oder hauptsächlich in das entsprechende Phosphinoxid über (Versuch 135):

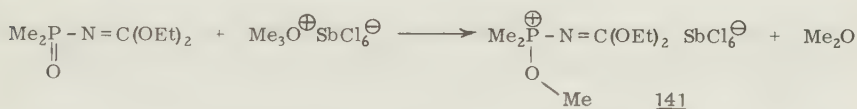


R	H	Me
Ar	o-NO ₂ C ₆ H ₄	o-NO ₂ C ₆ H ₄
	m- "	m- "
	p- "	p- "
	o.p(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃	

140 fällt in Äther zusammen mit den nicht identifizierten Reduktionsprodukten der Nitroverbindungen als zähflüssiges, rotes Öl an. Es konnte daraus nur in sehr geringer Aus-

beute (< 5%) bei 10^{-6} Torr als blaßgelbes Öl isoliert werden. Der größte Teil der Substanz verharzte im Destillationsgefäß. Das Methylenamino-phosphinoxid 140 zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei -31.7 ppm, im ^1H -NMR-Spektrum ein P-Me-Dublett bei -1.45 ppm ($J_{\text{PCH}} = 13.9$ Hz) und die Signale der Äthoxy-Gruppen als Quadruplett bei -4.26 ppm und Triplet bei -1.31 ppm ($J_{\text{HCCH}} = 7.2$ Hz).

Es wurde versucht, 140 durch Methylierung in ein kristallines Methoxy-phosphonium-salz zu überführen, so aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen und zu charakterisieren. Bei Raumtemperatur tritt zwar nicht mit MeJ, wohl aber mit Trimethyloxonium-hexachloroantimonat in CH_2Cl_2 eine Methylierung am Phosphinyl-Sauerstoff ein (Versuch 136):



Neben den Reduktionsprodukten der Nitroverbindungen ist jedoch auch 141 nach Überschichten mit verschiedenen unpolaren Lösungsmitteln nicht kristallin isolierbar.

141 zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei -71.9 ppm, im ^1H -NMR-Spektrum die Signale eines P-Me-Dubletts bei -2.04 ppm ($J_{\text{PCH}} = 13.4$ Hz), eines P-OMe-Dubletts bei -3.34 ppm ($J_{\text{POCH}} = 12.0$ Hz) und die der beiden Äthoxy-Gruppen bei -4.55 ppm (Quadruplett) und -1.44 ppm (Triplet; $J_{\text{HCCH}} = 6.9$ Hz).

Die Bildung des Phosphinoxids aus einer Oxidation des Dipols durch die Nitrogruppen des Dipolarophils ist unwahrscheinlich. Oxidationen von P(III)-Verbindungen durch aromatische Nitrogruppen sind zwar bekannt,¹¹⁰ erfordern jedoch Temperaturen um 100°.

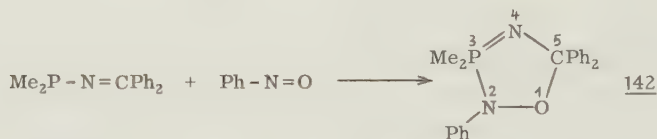
Eine plausible Erklärung für die unterschiedlichen Ergebnisse der Kap. 5.1 und 5.2 wäre die Bildung eines ionischen 1:1-Addukts, wie sie aus der Umsetzung von Trisaminophosphinen mit aromatischen Aldehyden bekannt ist.¹¹¹ Ein solches ionisches 1:1-Addukt könnte im Fall des Diphenylmethylenamino-phosphins (Kap. 5.1) den Fünfring zum Cycloaddukt schließen, oder wie beim Diäthoxymethylenamino-phosphin, wo der +M-Effekt der EtO-Gruppen dies verhindert (Kap. 3.3), eventuell unter Mitwirkung eines zweiten Mols Dipolarophil zum Phosphinoxid und Reduktionsprodukten zerfallen.

6 Orientierende Umsetzungen mit weiteren Dipolarophilen

Aus der großen Zahl weiterer möglicher Dipolarophile wurden nur noch einige ausgewählt, die dadurch besonderes Interesse beanspruchen konnten, daß sie zu Phosphazenen-Fünfringen mit insgesamt vier Heteroatomen im Ring führen sollten. Ihre Umsetzungen sollten außerdem über die Variationsbreite der Cycloadditionsreaktionen mit den neuen Dipolen orientieren.

6.1 Nitrosobenzol: $\mathcal{A}^3$ -1.2.4.3-Oxadiazaphospholin

Mit Nitrosobenzol reagiert $\text{Me}_2\text{P}-\text{N}=\text{CPh}_2$ in Äther bei Raumtemperatur in 63proz. Ausbeute zu einem kristallinen, farblosen 1:1-Addukt (Versuch 137):



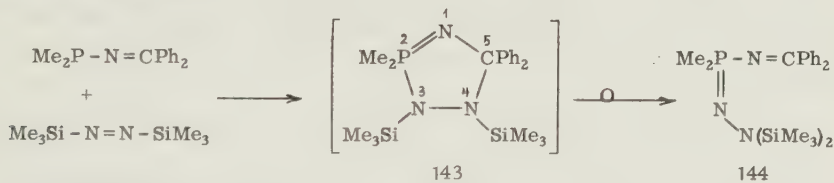
142 zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei -35.0 ppm und im ^1H -NMR-Spektrum zwei identische P-Me-Gruppen als Dublett bei -1.45 ppm ($J_{\text{PCH}} = 13.9$ Hz). Der negative $\delta^{31}\text{P}$ -Wert und die A_6X -Signalstruktur der beiden P-Me-Gruppen belegen die monomere Struktur von 142 und damit zugleich die Additionsrichtung. Mit dem stark elektronegativen Sauerstoff am Phosphor des Fünfringes wäre das Dimerisationsprodukt von 142 zu erwarten (Kap. 5.1).

142 ist zunächst mit gelber Farbe in CH_2Cl_2 löslich, die allmählich in ein tiefes Rot übergeht. Aus der Lösung scheidet sich nach dem Überschichten mit Äther eine schwarze, und in den gängigen organischen Lösungsmitteln völlig unlösliche Substanz mit einem Schmp. von $> 350^\circ$ ab.

6.2 Azoverbindungen

Die Reaktion von Phosphinen 112 und Phosphiten 113 mit Azodicarbonestern ist bekannt. Das Phosphin greift dabei einen der beiden Azostickstoffe an. Die Umsetzung von $\text{Me}_2\text{P}-\text{N}=\text{CPh}_2$ mit Azodicarbonsäure-diäthylester führte jedoch nur zu einem nicht identifizierbaren Reaktionsprodukt.

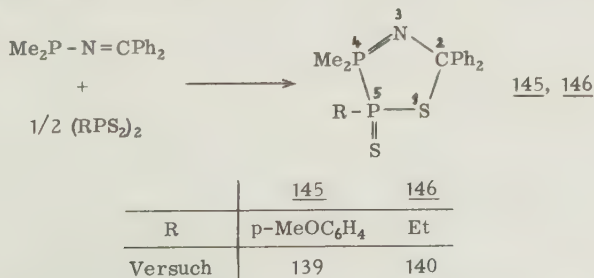
Mit Bis(trimethylsilyl)diimin entsteht ein orangerotes, kristallines Reaktionsprodukt (Versuch 138)^{a)}. Sein ¹H-NMR-Spektrum schließt allerdings eine Δ^1 -1.3.4.2-Triaza-phospholinstruktur 143 aus. Es weist nur eine Art von P-Me-Gruppen als Dublett bei -1.29 ppm ($J_{\text{PCH}} = 12.7$ Hz) und nur eine Art von Si-Me-Gruppen als Singulett bei -0.097 ppm im erforderlichen Intensitätsverhältnis von 1 : 3 aus. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei -35.0 ppm. Damit wird 144 als Struktur des Reaktionsproduktes wahrscheinlich gemacht.



Die Reaktion läuft möglicherweise über ein Cycloaddukt 143. Ähnliche Cycloaddukte wurden auch bei der Umsetzung von Ph_2PCL mit BSD formuliert.¹¹⁴ Die Reaktion ist neben den schon auf S. 70 und 89 beschriebenen ein weiteres Beispiel für die Stabilisierung eines β -Phosphonium-ylids durch eine 1.2-Umlagerung.

6.3 Perthiophosphonsäureanhydride: Δ^3 -1.3.4.5-Thiazadiphospholinthione(5)

Perthiophosphonsäureanhydride sind als Dienophile in die Diels-Alder-Reaktion eingeführt worden^{115,116} und reagieren mit Phosphinen zu Betainen.¹¹⁷ In jüngster Zeit wurden auch Reaktionen der Perthiophosphonsäureanhydride als Dipolarophile mit intern oktet-stabilisierten 1.3-Dipolen bekannt.¹¹⁸ Sie erweisen sich auch gegenüber Methylene-amino-phosphinen als Dipolarophile. $\text{Me}_2\text{P}-\text{N}=\text{CPh}_2$ reagiert mit $(\text{RPS}_2)_2$ in Äther bei Raumtemperatur zu 1 : 1-Addukten:

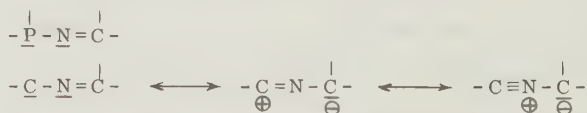


a) Dieser Versuch wurde gemeinsam mit Herrn Dr. G. Schwenk durchgeführt, dem ich für die Bereitstellung des Diimins herzlich danke.

Allerdings treten bei der Umsetzung Nebenreaktionen (z.B. die Schwefelung des 1,3-Dipols) auf, die bisher nicht völlig unterdrückt werden konnten. Die Schwefelung wird bei höheren Temperaturen (Benzol, Rückfluß) zur Hauptreaktion. Die Nichtäquivalenz der beiden zum Anisylrest cis- oder trans-ständigen P-Me-Gruppen bei 145 bestätigt die Ringstruktur. ($\delta \text{Me}_{\text{cis}} = -1.18 \text{ ppm}$ ($J_{\text{PCH}} = 16.9 \text{ Hz}$; $J_{\text{PPCH}} = 3.9 \text{ Hz}$); $\delta \text{Me}_{\text{trans}} = -1.73 \text{ ppm}$ ($J_{\text{PCH}} = 11.6 \text{ Hz}$; $J_{\text{PPCH}} = 5.6 \text{ Hz}$)). Das ^1H -NMR-Spektrum von 146 ist erwartungsgemäß sehr kompliziert. Eine Zuordnung sämtlicher Linien konnte noch nicht getroffen werden. Auch die ^{31}P -NMR-Spektren konnten bisher nicht befriedigend interpretiert werden.

7 Der Mechanismus der Cycloaddition

Methylenamino-phosphine sind unter den 1,3-Dipolen insofern eigenartig, als sie nicht dem normalen, "klassischen" Ladungstyp $\overset{\oplus}{\text{a}} - \text{b} - \overset{\ominus}{\text{c}}$ entsprechen und trotzdem ohne notwendige stabilisierende Sekundärreaktionen zu Cycloaddukten führen. Dies wird durch die nur den Elementen der höheren Achterperioden eigene Möglichkeit der Schalenenergieerweiterung und Ausbildung einer (pd) π -Bindung erklärbar. Macht man von dem schon zitierten Konzept (Kap. 3.2) Gebrauch, $\text{R}_2\text{P}-$ durch $\text{RC}-$ zu ersetzen, so lassen sie sich noch am ehesten mit den Nitril-yliden vergleichen:



Zunächst erscheint dieser Vergleich widersinnig, weil in den Methylenamino-phosphinen der Phosphor das nucleophile Zentrum darstellt (s.u.), während in der der Definition der 1,3-Dipole entsprechenden Formel der Nitril-ylide der Ylid-Kohlenstoff das freie Elektronenpaar trägt. Allerdings erlaubt die Mesomerie der Oktett- und Sextett-Grenzformeln intern oktetstabilisierter 1,3-Dipole, die eine Ladungskompensation bzw. -vertauschbarkeit zur Folge hat, es nicht, das elektrophile oder nucleophile Ladungszentrum festzulegen.^{1,104} Damit ist in diesem Fall auch die Additionsrichtung nicht durch die Definitionsformel festgelegt. Tatsächlich addieren Nitril-ylide Acrylsäurederivate (Tab. 32) nicht im Sinne ihrer Definitionsformel, sondern ausschließlich in umgekehrtem Sinne, also mit dem Nitril-Kohlenstoff als Nucleophil. Die Orientierungsphänomene bei der Cycloaddition - auch gegenüber CO-Heterodipolarophilen (Kap. 5.1) - entsprechen ganz

denen der Methylenamino-phosphine. Damit erscheint der R_2P/RC -Formalismus hier gerechtfertigt.

Kinetik und Mechanismus der 1,3-dipolaren Cycloaddition mit intern oktettstabilisierten 1,3-Dipolen wurden gründlich untersucht. Sämtliche Kriterien weisen dabei auf eine Mehrzentrenaddition hin, bei der die beiden neuen σ -Bindungen gleichzeitig, wenn auch nicht unbedingt gleich rasch, entstehen.¹⁰⁴

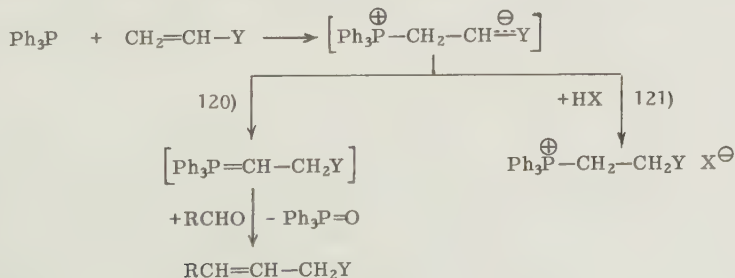
Bei den Methylenamino-phosphinen ist im Gegensatz zu den Nitril-yliden die nucleophile Aktivität auf dem Phosphor lokalisiert, wie neben der Reaktivität (Kap. 1.3) vor allem die NMR-Messungen (Kap. 1.4 und 1.5) belegen. Eine Diskussion des Mechanismus der 1,3-dipolaren Cycloadditionen der Methylenamino-phosphine muß daher vor diesem Hintergrund gesehen werden.

Für einen nucleophilen Primärangriff des Phosphors am Dipolarophil sprechen weitere Kriterien. So ist die Zahl der Reaktionen, bei denen P(III)-Verbindungen mit Mehrfachbindungen primär in der genannten Weise reagieren, außerordentlich groß (vgl. dazu Lit.¹⁰⁵). Stets bedarf es dabei im Fall der CC-Mehrfachbindungen einer aktivierenden elektronenziehenden Gruppe, um die Reaktion in meßbarem Ausmaß ablaufen zu lassen. Auf anderem Wege dargestellte β -Phosponium-ylide bestätigen durch ihren sofortigen und vollständigen Zerfall¹¹⁹ die Unbeständigkeit solcher Addukte.

Isolierbare Betaine entstehen durch Addition nur mit 1,1-diaktivierten Olefinen:⁶²



Im Fall monoaktivierter Olefine sind diese Betaine zwar nicht isolierbar, ihre Existenz ist aber durch Abfang- bzw. Umlagerungsreaktionen hinlänglich bewiesen:



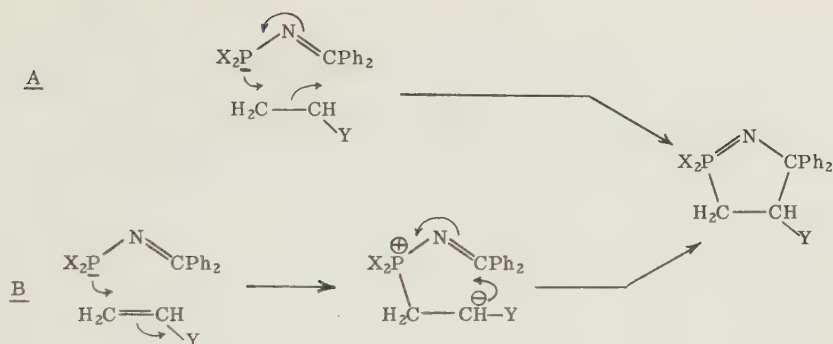
Im Fall einer 1.4-Prototropie konnte das Unlagerungsprodukt auch isoliert werden ⁹⁹ (Kap. 3.3).

Daß auch im Fall der 1.3-dipolaren Cycloadditionen der Methylenamino-phosphine $X_2P-N=CPh_2$ die Reaktion mit einem nucleophilen Angriff des Phosphors am Olefin einsetzt, geht aus der Abhängigkeit der Reaktivität von X hervor. Sie nimmt in der Reihe $X = Me, Ph, MeO, Cl$, die eine Reihe abnehmender Nucleophilie des Phosphoratoms darstellt, gegenüber Acrylnitril drastisch ab (s. die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen und -geschwindigkeiten im experimentellen Teil). Für $X = Cl$ ist selbst bei langer Reaktionsdauer und erhöhter Temperatur keine Reaktion mehr mit Acrylnitril festzustellen.

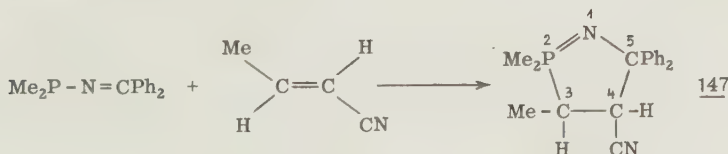
Auch im Fall intern oktettstabilisierter 1.3-Dipole bedeutet eine elektronenziehende Gruppe Y im Dipolarophil zwar keine notwendige Voraussetzung, aber doch eine beträchtliche Reaktionserleichterung für den Ablauf einer 1.3-dipolaren Cycloaddition. ¹⁰⁴ Das wesentliche Merkmal dieser 1.3-Dipole jedoch, auch die nicht durch einen elektronenziehenden Substituenten aktivierte, aber stark winkelgespannte C=C-Bindung (z.B. des Norbornensystems) als Dipolarophil zu akzeptieren, ¹⁰⁴ fehlt den Methylenamino-phosphinen völlig: Aus der Umsetzung von $Me_2P-N=CPh_2$ mit Methyl-(norbornen-5-yl-2)keton war unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen kein Cycloaddukt zu erhalten.



Ein primärer nucleophiler Angriff des Phosphors am Dipolarophil bedeutet nicht notwendig, daß die Cycloaddition über ein Betain als Zwischenstufe (endlicher Lebensdauer) verläuft. Deren Nachweis muß also über einen Synchronmechanismus A oder einen Zweistufenmechanismus B entscheiden.

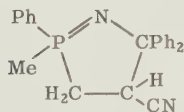


Ein Versuch, die Zwischenstufe mit MeJ abzufangen, brachte keine Klärung. Nun wurde versucht, cis/trans-isomere Dipolarophile zur Klärung des Reaktionsmechanismus heranzuziehen. Die Reaktionen mit Malein- bzw. Fumarsäureestern und $\text{Me}_2\text{P}-\text{N}=\text{CPh}_2$ führten dabei nicht zum Ziel, da Δ^1/Δ^2 -Tautomerisierung eintrat (Kap. 3.1). Die cis/trans-Isomerisierung eines Teils des eingesetzten Maleinsäureesters bei den Umsetzungen mit $\text{X}_2\text{P}-\text{N}=\text{C}-\text{OR}$ ist jedoch ein klarer Hinweis auf eine Zwischenstufe endlicher Stabilität (Kap. 3.3). Der Einsatz höhersubstituierter C=C-Bindungen stieß auf Schwierigkeiten: Mit Mesacon- bzw. Citraconsäuredimethylester und $\text{Me}_2\text{P}-\text{N}=\text{CPh}_2$ bildeten sich erst nach tage- bzw. wochenlangem Stehen in Äther bei Raumtemperatur nennenswerte Ausbeuten kristalliner Verbindungen, deren NMR-Spektren zudem nicht eindeutig interpretierbar waren. Mit trans-Crotonsäurenitril entstand dagegen in Äther bei Raumtemperatur nach 10tägiger Reaktionsdauer in 16proz. Ausbeute ein kristallines 1:1-Addukt, das sich als reines - aus sterischen Gründen vermutlich trans-Me(C³)/CN-Isomeres - 147 erwies (Versuch 141):

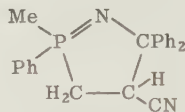


147 zeigt wegen seiner geringen Löslichkeit kein ^{31}P -Signal. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen die Signale zweier verschiedener P-Me-Gruppen als Dubletts bei -1.28 ppm ($J_{\text{PCH}} = 12.8 \text{ Hz}$) und -1.60 ppm ($J_{\text{PCH}} = 13.2 \text{ Hz}$), das der C³-Me-Gruppe als Doppel-dublett bei -1.47 ppm ($J_{\text{PCCH}} = 13.7 \text{ Hz}$; $J_{\text{HCCH}} = 7.2 \text{ Hz}$). Das Signal des C⁴-Protons bei -4.34 ppm zeigt eine HCCH-Kopplung von 6.0 Hz und eine PCCH-Kopplung von 26.5 Hz,

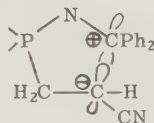
während das des C³-Protons, ein Doppelquadruplett, nicht gefunden werden konnte. Einen Rückschluß auf eine Zwischenstufe endlicher Stabilität erlaubt auch das Ergebnis der Umsetzung von optisch aktiven Methylenamino-phosphinen wie PhMeP=N=CPh₂ in Form seines Racemats mit Acrylnitril. Ein Synchronmechanismus ließe in diesem Fall ein Produktgemisch zweier cis/trans-isomerer Phosphazen-Fünfringe 148 bzw. 149 im Verhältnis 1:1 erwarten.



148



149



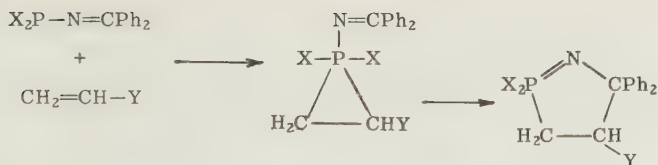
150

Dies gilt auch für einen Übergangszustand wie 150, der einem orientierten Ionenpaar entspricht. Auch hier sollte die Rotation um die CC-Achse unterdrückt sein, was einer Mehrzentrenaddition gleichkäme.¹⁰⁴ Gleiches gälte für einen Orientierungskomplex aus dem Methylenamino-phosphin und dem Dipolarophil.

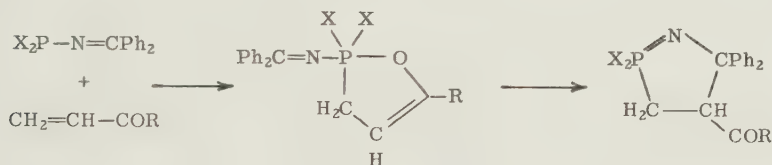
Die Umsetzung von PhMeP=N=CPh₂ mit Acrylnitril in Äther bei Raumtemperatur führt nun tatsächlich zu einem Isomerengemisch 148/149 (Versuch 142), allerdings, wie die Integration der P-Me-Signale ($\delta \text{Me}^1 = -1.45 \text{ ppm}$ ($J_{\text{PCH}} = 13.2 \text{ Hz}$); $\delta \text{Me}^2 = -1.88 \text{ ppm}$ ($J_{\text{PCH}} = 13.5 \text{ Hz}$) zeigt, etwa in einem Verhältnis von 2:1. Die Differenz der Verschiebungen (0.43 ppm) in den beiden Isomeren ist dabei die gleiche wie im 4-Cyano-2,2-dimethyl- Δ^1 -azaphospholin 69 (Kap. 2.1), das im gleichen Molekül eine zum CN-Rest cis- und eine transständige P-Me-Gruppe aufweist. Die Signale der Methylen- (-2.3 bis -2.8 ppm) und der Methinprotonen (-3.8 bis -4.6 ppm) sind nicht mehr aufgelöst, ³¹P-Signale sind aufgrund der schlechten Löslichkeit in CH₂Cl₂ nicht zu erhalten.

Die bisher gewonnenen Kriterien über den Mechanismus der 1,3-dipolaren Cycloaddition mit Methylenamino-phosphinen weisen somit auf ein prinzipiell anderes Verhalten der neuen 1,3-Dipole im Vergleich zu den bisher bekannten intern oktett-stabilisierten 1,3-Dipole hin.

Zwei weitere mögliche Mechanismen, bei dem das Methylenamino-phosphin zunächst als 1,1-Dipol wirkt (Kap. 9), wurden außer acht gelassen. Für die im folgenden formulierte Zwischenstufe mit einem pentavalenten Phosphor in einem Dreiring gibt es bisher in der Literatur kein Beispiel:



Bei einer Aktivierung der Olefine durch eine Carbonylgruppe wäre schließlich eine andere Zwischenstufe mit einem pentavalenten Phosphor (diesmal in einem Fünfring) möglich,



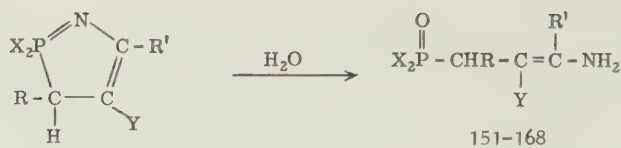
gegen deren Existenz sich keine zwingenden Gründe finden lassen.

8 Reaktionen der Fünfring-Phosphazene

8.1 Hydrolyse

Wie bei den einzelnen Kapiteln schon erwähnt, sind alle Fünfring-Phosphazene hydrolyseempfindlich. Die Struktur der Hydrolyseprodukte der 3H-1.2-Azaphosphole wurde genauer untersucht. Durch mehrstündiges Liegen an der Luft oder in kurzer Zeit durch Rühren in feuchtem Methylenchlorid bzw. Äther werden die 3H-1.2-Azaphosphole vollständig hydrolysiert. In manchen Fällen sind trotz vorsichtigen Arbeitens bei der Darstellung der Fünfringe nur deren Hydrolyseverbindungen isolierbar (Kap. 2.3).

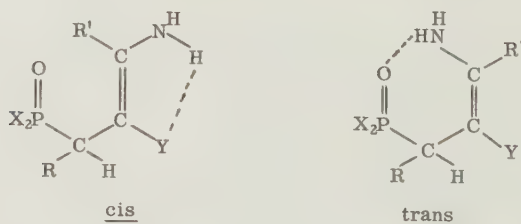
Als hydrolyseempfindliche Stelle im Molekül erweist sich erwartungsgemäß die PN-Doppelbindung:



	<u>151</u>	<u>152</u>	<u>153</u>	<u>154</u>	<u>155</u>	<u>156</u>	<u>157</u>	<u>158</u>	<u>159</u>
X	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me
R	H	H	H	Me	Me	Me	Ph	H	H
R'	OEt	OEt	OEt	OEt	OEt	OEt	OEt	Ph	Ph
Y	CN	CO ₂ Me	COMe	CN	CO ₂ Me	CO ₂ Et	CO ₂ Me	CN	CO ₂ Me
Versuch	143	144	145	146	147	148	149	150	151

	<u>160</u>	<u>161</u>	<u>162</u>	<u>163</u>	<u>164</u>	<u>165</u>	<u>166</u>	<u>167</u>	<u>168</u>
X	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Ph	Ph	Ph
R	H	H	Me	Ph	Ph	Ph	H	H	H
R'	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	OEt	Ph	Ph
Y	CO ₂ Et	COMe	CO ₂ Me	CN	CO ₂ Me	CO ₂ Et	CN	CN	CO ₂ Me
Versuch	152	153	154	155	156	157	158	159	160

Die Verbindungen 151-168 liegen in der N-unsubstituierten Enaminform vor. Sie teilen diese Eigenschaft mit anderen 3-aminosubstituierten α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen.¹²² Wie bei diesen sind auch hier cis/trans-Isomere möglich. Cis bzw. trans soll sich bei 151-168 auf die Stellung der Aminogruppe gegenüber Y beziehen:



Beinhaltet der Rest Y eine Carbonylgruppe, so kann die Enaminform sowohl in der cis- als auch in der trans-Form durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (zwischen den NH-Protonen und dem Carbonyl- bzw. Phosphinyl-Sauerstoff) stabilisiert werden. Dementsprechend findet man spektroskopisch meist beide Isomere. Für Y = CN, wo eine H-Brückenbindung nur noch in der trans-Konfiguration zum Phosphinyl-Sauerstoff möglich ist, findet man dagegen nur das trans-Isomere. Diese Behauptungen werden

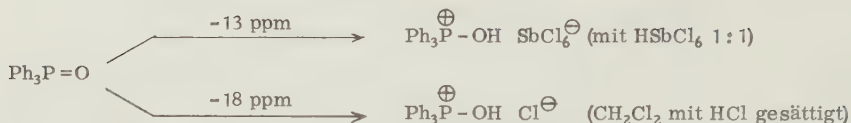
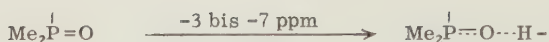
durch die ^{31}P - (Tabelle 33) und ^1H -NMR-Spektren (Tabelle 34) gestützt.

Tabelle 33 ^{31}P -NMR-Daten der Hydrolyseprodukte $\text{X}_2\text{P}-\text{CRH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}=\text{NH}_2$ 151-168
der ^3H -1.2-Azaphosphole Y

	X	R	R'	Y	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)		cis/trans-Isomeren- verhältnis etwa
					cis	trans	
151	Me	H	OEt	CN	-	-48.2	-
152	Me	H	OEt	CO_2Me	-46.5	...	3 : 1 a)
153	Me	H	OEt	COMe	-45.0	...	7 : 1 a)
154	Me	Me	OEt	CN	...	...	-
155	Me	Me	OEt	COMe	-45.5	-49.1	2 : 1
156	Me	Me	OEt	CO_2Et	-47.1	-50.2	1 : 1
157	Me	Ph	OEt	CO_2Me	-43.5	...	3 : 1 a)
158	Me	H	Ph	CN	-	-46.5	-
159	Me	H	Ph	CO_2Me	-40.5	-44.0	4 : 1
160	Me	H	Ph	CO_2Et	-45.7	...	5 : 1 a)
161	Me	H	Ph	COMe	-40.8	-47.0	1 : 1
162	Me	Me	Ph	CO_2Me	-48.1	-50.8	5 : 1
163	Me	Ph	Ph	CN	-	-48.5	-
164	Me	Ph	Ph	CO_2Me	-48.9	-52.9	4 : 1
165	Me	Ph	Ph	CO_2Et	-48.7	...	1 : 1 a)
166	Ph	H	OEt	CN	-	-36.5	-
167	Ph	H	Ph	CN	-	-34.9	-
168	Ph	H	Ph	CO_2Me	-27.0	...	5 : 1 a)

a) Das Isomerenverhältnis konnte anhand charakteristischer Signale im ^1H -NMR-Spektrum abgeschätzt werden

Im ^{31}P -Kernresonanzspektrum erscheint in den Fällen $\text{Y} = \text{CN}$ stets nur ein Signal, das der Verbindung mit der trans-Konfiguration zugeordnet wird. Für $\text{Y} = \text{CO}_2\text{R}$ bzw. COR dagegen erkennt man meist ein intensives Signal neben einem weniger intensiven, das um etwa 3 bis 7 ppm zu tieferem Feld verschoben ist. Die Zuordnung des Signals bei tieferem Feld zum trans-Isomeren geht von der Überlegung aus, daß die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung am Phosphinyl-Sauerstoff zu einer Schwächung der $\text{PO}-\pi$ -Bindung und damit zu einer Erhöhung der Ladung auf dem Phosphoratom führt, die sich in einer Feldabverschiebung von dessen NMR-Signal gegenüber der cis-Verbindung bemerkbar machen muß. Die Schwächung der $\text{PO}-\pi$ -Bindung durch eine intramolekulare H-Brückenbindung bleibt allerdings gering im Vergleich zu der, die z.B. durch die verschieden starke Protonierung beim $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ auftritt: ^{37,38}



Die ^1H -NMR-Spektren der Hydrolyseprodukte werden für $\text{R} = \text{Me}$; $\text{Y} = \text{CN}$ besonders im P-Me-Bereich sehr komplex, da in diesem Fall jedes Isomere ein zum Phosphor α -ständiges chirales Zentrum besitzt. Damit werden die P-Me-Gruppen eines Isomeren inäquivalent. Ihre Signale überlagern sich außerdem mit denen der beiden Doppelquadrupletts der C-Me-Gruppe jedes Isomeren. Für $\text{R} = \text{Ph}$ vereinfachen sich die Verhältnisse wieder. Als Beispiel ist das ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{trans})\text{-Me}_2\text{P}(\text{O})\text{-CHPh-C}(\text{CN})=\text{C}(\text{NH}_2)\text{Ph}$ in Abbildung 26 wiedergegeben.

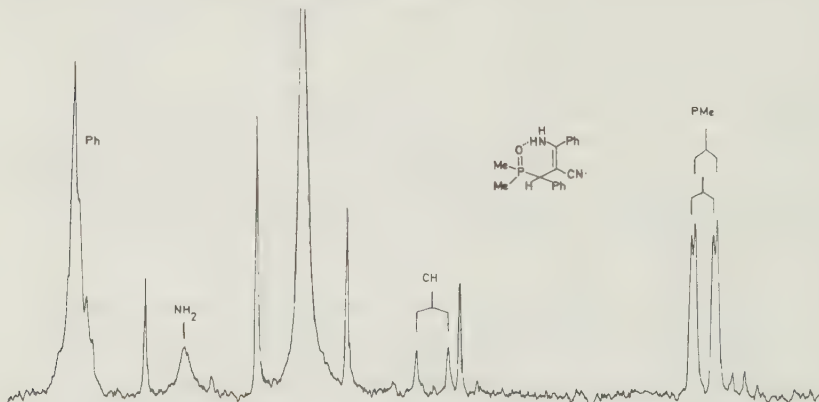


Abbildung 26 ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{trans})\text{-Me}_2\text{P}(\text{O})\text{-CHPh-C}(\text{CN})=\text{C}(\text{NH}_2)\text{Ph}$ 163

Die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale wurde des weiteren dadurch erschwert, daß bei einem Isomerenverhältnis von etwa 1 : 1 keine eindeutige Interpretation des ^1H -NMR-Spektrums möglich war, während bei einem größeren Überschuß eines Isomeren nicht alle Signale des in geringer Konzentration vorhandenen gefunden werden konnten. In Tabelle 34 sind daher nur die ^1H -NMR-Daten der Isomeren aufgenommen, bei denen eine zweifelsfreie Zuordnung sämtlicher Signale möglich war.

Tabelle 34 ¹H-NMR Daten der Hydrolyseprodukte $X_2P(=O)-CHH-C(R')-NH_2$

	X R R' Y				Konfi- guration	$\delta^1\text{H}$ (ppm)						J (Hz)				
	X	R	R'	Y		PMe	POCH	CH ₂ (Y)	CH ₃ (Y)	CH ₂ (R')	CH ₃ (R')	NH ₂	POCH (Me)	POCH	HCCH (Y)	HCCH (R')
<u>151</u>	Me	H	OEt	CN	trans	-1.53	-2.51			-4.03	-1.37	-6.2	12.6	10.8		7.1
<u>152</u>	Me	H	OEt	CO ₂ Me	cis	-1.33	-2.82		-3.65	-4.20	-1.38	-7.8	12.7	14.7		7.0
<u>153</u>	Me	H	OEt	COMe	cis	-1.37	-2.81		-2.15	-4.18	-1.35		12.4	11.8		7.0
<u>158</u>	Me	H	Ph	CN	trans	-1.53	-2.74					-7.5	12.6	12.0		
<u>159</u>	Me	H	Ph	CO ₂ Me	cis	-1.07			-3.63			-8.0	12.8			
<u>160</u>	Me	H	Ph	CO ₂ Et	cis	-1.18	-2.69	-4.21	-1.28				13.2	14.0	7.1	
<u>163</u>	Me	Ph	Ph	CN	trans	-1.52 -1.56	-4.10					-6.5	12.3 12.3	18.2		
<u>164</u>	Me	Ph	Ph	CO ₂ Me	cis	-1.27 -1.22	-3.95		-3.72			-6.5	12.8 12.6	23.1		
<u>165</u>	Me	Ph	Ph	CO ₂ Et	cis	-1.31 -1.24	-3.95	-4.31	-1.25			-6.5	12.9 12.7	25.2	7.2	
<u>166</u>	Ph	H	OEt	CN	trans		-3.11			-4.10	-1.23	-6.3		10.3		7.1
<u>167</u>	Ph	H	Ph	CN	trans		-3.35							11.9		
<u>168</u>	Ph	H	Ph	CO ₂ Me	cis		-3.22		-3.15					11.0		

Eine Interpretation der ^1H -NMR-Werte scheint aufgrund des noch lückenhaften Materials nicht geboten. Jedoch sei darauf hingewiesen, daß die Signale der P-Me-Gruppen der trans-Isomeren bei etwa -1.5 ppm um 0.2 bis 0.4 ppm bei tieferem Feld erscheinen als die der cis-Isomeren, neben den ^{31}P -Werten ein weiterer Hinweis auf die elektronische Beanspruchung des Phosphinylsystems durch die Wasserstoffbrückenbindung.

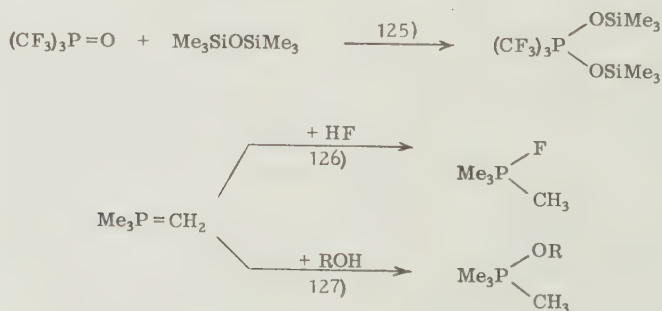
8.2 Addition von Alkohol über die PN-Doppelbindung

Die Ausbildung von (pp)-Mehrfachbindungen ist ein Charakteristikum der Elemente der ersten Achterperiode. Die Bindungsverhältnisse sind dabei geklärt, die Formulierung bereitet keine Schwierigkeiten. Dagegen ist die Natur einer Mehrfachbindung mit tetrakoordiniertem Phosphor als einem Elementpartner der zweiten Achterperiode auch gegenwärtig noch Gegenstand zahlreicher Diskussionen. Die "klassische" Doppelbindungsschreibweise



impliziert eine Reaktivität "klassischer" Doppelbindungen, z.B. eine Additionsreaktion, die bislang im Fall der Phosphazenenbindung abgesehen von der Dimerisierung¹²³ nicht schlüssig nachgewiesen werden konnte.¹²⁴

Im Fall der $\begin{array}{c} | \\ -\text{P}=\text{O} \\ | \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} | \\ -\text{P}=\text{C}- \\ | \end{array}$ -"Doppelbindungen" wurden solche Additionen in jüngster Zeit bekannt:

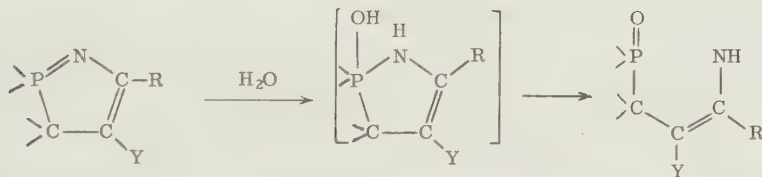


Der Phosphor weicht i.a. der Ausbildung einer Phosphoranstruktur mit pentavalentem P^{V} aus, es sei denn, er trägt stark elektronegative Substituenten und/oder ist Teil eines kleinen Ringes.^{100,106}

Bei der Hydrolyse von Phosphazenen wird eine Zwischenstufe mit Phosphoranstruktur angenommen:¹²⁴



Sicher verläuft die Hydrolyse der Fünfring-Phosphazene (Kap. 8.1) ebenfalls über eine solche Zwischenstufe:



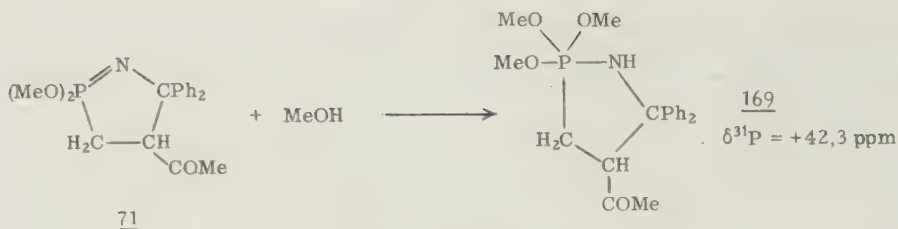
Die Addition eines Alkohols an offenkettige Phosphazene könnte dagegen wegen der reduzierten Mobilität des Restes R gegenüber H nur bis zur Phosphoranstufe fortschreiten:



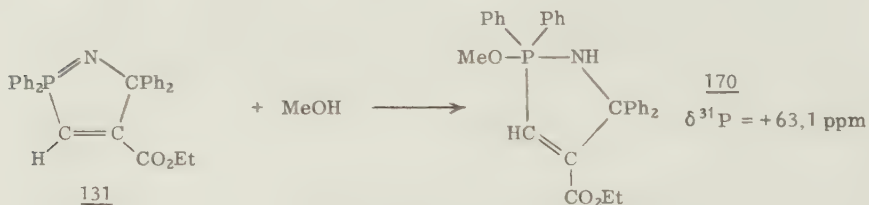
Phosphazene sind deshalb gegenüber einer Alkoholyse stabil.

Da der Phosphor bei den Fünfring-Phosphazenen Teil eines kleinen Ringes ist, schien der Versuch einer Alkohol-Addition über die PN-Doppelbindung unter Ausbildung einer Phosphoranstruktur, die sich anhand ihrer stark positiven ³¹P-Verschiebung zu erkennen geben müßte,¹²⁸ sinnvoll.

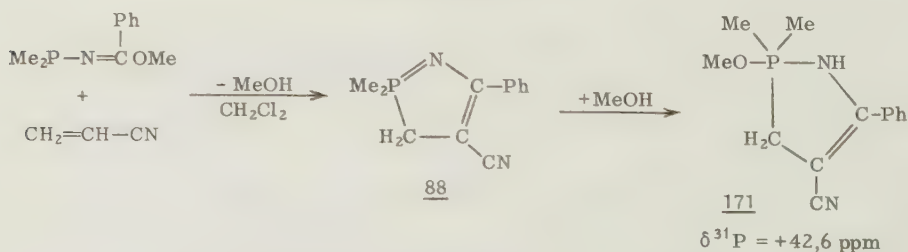
Bei der Umsetzung von 71 mit MeOH in Methylenchlorid im Verhältnis 1 : 1 entstand neben drei nicht identifizierten Verbindungen ($\delta^{31}\text{P} = -44.3, -34.7$ und -31.5 ppm; 20%) das gewünschte Phosphoran 169 zu etwa 40% (Versuch 161). Aus dem Phosphorspektrum des Substanzgemisches ging hervor, daß auch die Ausgangsverbindung 71 noch zu etwa 40% vorhanden war. Eine Isolierung des Phosphorans gelang hier wie in den folgenden Fällen nicht.



Neben etwa 30% nicht weiter charakterisierter Verbindungen ($\delta^{31}\text{P} = -23,2$ und $-4,8$ ppm) entstand 170 sogar zu etwa 70% (Versuch 162):

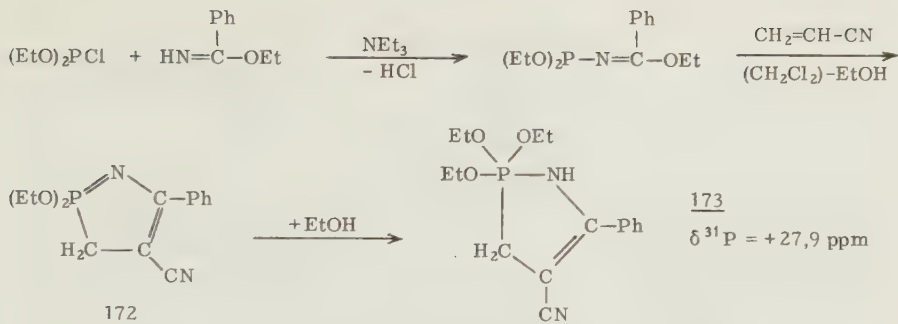


Da bei den in Kap. 2.2 besprochenen Reaktionen Alkohol im molaren Verhältnis 1 : 1 frei wird, wurde außerdem versucht, durch einen Wechsel des Lösungsmittels eine Auskristallisation des 3H-1,2-Azaphosphols zu verhindern um so eine Alkoholaddition in homogener Phase an die PN-Doppelbindung zu erreichen:



171 entstand jedoch in Methylenchlorid neben 90% des 3H-1,2-Azaphosphols 88 nur zu etwa 10% (Versuch 163).

Auch die Reaktionsfolge



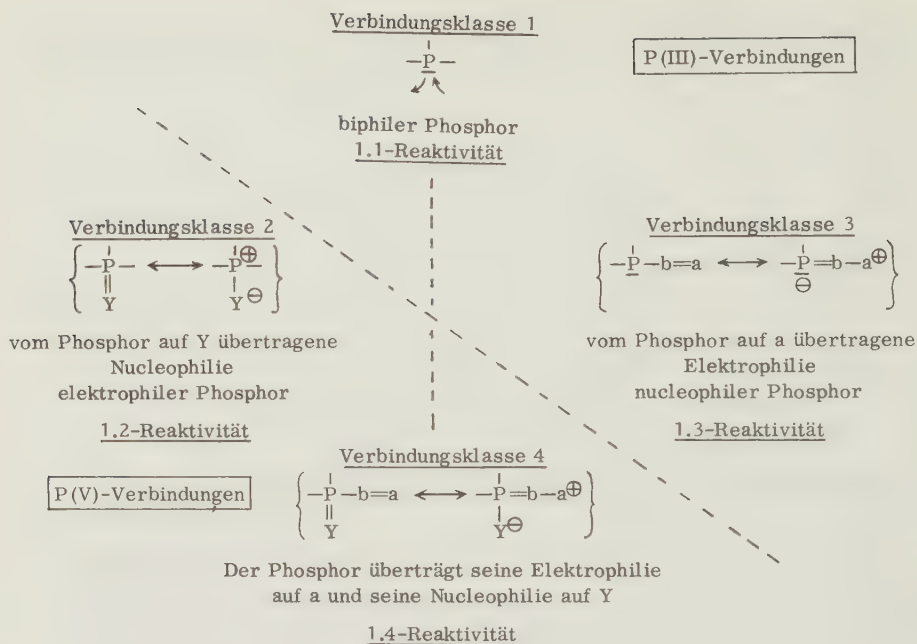
(Versuch 164) führte ohne Isolierung der einzelnen Stufen neben etwa 50% von 172 ($\delta^{31}\text{P} = -80,3 \text{ ppm}$) nur in etwa 15% zum gewünschten Phosphoran 173. Außerdem entstand bei dieser Reaktion noch $\text{P}(\text{OEt})_3$ ($\delta^{31}\text{P} = -138,5 \text{ ppm}$) zu etwa 35%.

Diese orientierenden Versuche zeigen, daß eine einfache Alkoholaddition über eine PN-Doppelbindung unter Ausbildung einer Phosphoranstruktur durch den Einbau des Phosphors in einen kleinen Ring möglich wird. Nach Befragen der zu Gebote stehenden Literatur dürfte es sich bei 169-171, 173 um die ersten auf diesem Wege dargestellten Phosphorane handeln. An eine Verbesserung der Ausbeuten, an ihre Isolierung nach dem Auffinden maximaler Reaktionsbedingungen und eine Verallgemeinerung dieses Reaktionsprinzips ist gedacht und soll künftigen Arbeiten vorbehalten bleiben.

9 Systematik der Reaktivität von Phosphorverbindungen bei Fünfring-Cycloadditionen

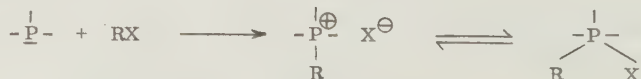
In der organischen Chemie hat sich die Cycloaddition längst als gleichberechtigte Reaktionsklasse zu den älteren der Substitution, Addition und Eliminierung gesellt, ja sich den letzteren gerade bei der Synthese von Heterocyclen als weit überlegen erwiesen. Cycloadditionen mit Phosphorverbindungen, bei denen der Phosphor Teil eines heterocyclischen Systems wird, sind demgegenüber ausnahmslos jüngeren Datums und bisher im wesentlichen auf Fünfring-Heterocyclen beschränkt. Die Chemie solcher Cycloadditionen, über die die Literatur der vergangenen 20 Jahre berichtet, und zu der die vorliegende Arbeit einen Beitrag leistete, verdient es, einer Systematik unterworfen zu werden. Damit soll auch versucht werden, die Ergebnisse dieser Arbeit in einen größeren Rahmen zu stellen.

Die große Zahl neutraler, monomerer Phosphorverbindungen läßt sich hinsichtlich ihres Verhaltens bei Additionsreaktionen in vier Verbindungsklassen einteilen, die sich in ihrer Reaktivität prinzipiell unterscheiden. Sie sind in folgendem Schema zusammengefaßt.



Verbindungsklasse 1: R_3P 1.1-Reaktivität

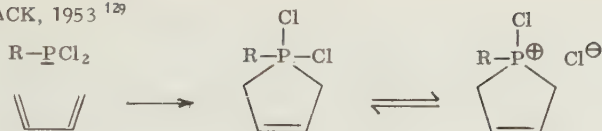
Wie eingangs schon erwähnt, können Phosphine R_3P (im weitesten Sinn, also Verbindungen des dreiwertigen, dreifach koordinierten Phosphors) als Nucleophile wie auch als Elektrophile reagieren. Sobald der Phosphor mit einem Acceptor im Wechselwirkung tritt, steigt seine Elektrophilie stark an und es kommt über die Phosphoniumstufe zur 1.1-Addition:



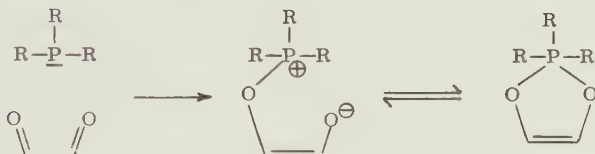
Nicht immer reicht die elektrophile Aktivität des Phosphors in der Phosphoniumstufe für die Addition des Nucleophils aus. Die Addition bleibt dann auf dieser Stufe stehen.

Stellt RX nicht ein 1.2-reaktives, sondern ein 1.4-reaktives System dar, so kommt es folgerichtig in einer (1+4)-Cycloaddition zur Fünfringbildung:

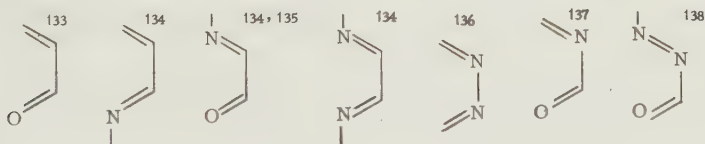
McCORMACK, 1953 ¹²⁹



RAMIREZ, 1957 ¹³⁰



Auch hier gibt es Fälle, bei denen es aus dem oben genannten Grund nur zur Ausbildung der Phosphoniumstufe kommt, ¹³¹ wobei ein Betain resultiert. Manchmal liegen auch beide Formen nebeneinander vor, ¹³² bzw. sind nebeneinander isolierbar. ¹⁰⁰ Die von RAMIREZ aufgefundene Reaktion wurde inzwischen auf weitere 1.4-reaktive Systeme übertragen:

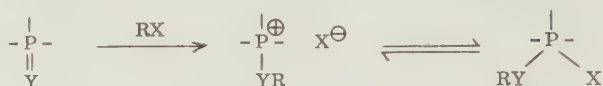


Verbindungsklasse 2: $R_3P=Y$ 1.2-Reaktivität

Die wesentlichen Vertreter der Verbindungsklasse $R_3P=Y$, bei der der Phosphor seine Nucleophilie auf Y übertragen hat, selbst aber noch elektrophil ist, sind

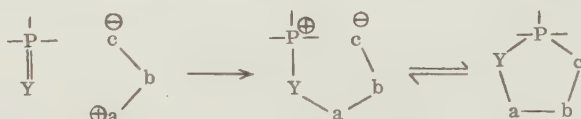
$R_3P=O$	Phosphinoxide (im weitesten Sinn)
$R_3P=S$	Phosphinsulfide (im weitesten Sinn)
$R_3P=N-R'$	Phosphinimine
$R_3P=CR_2'$	Phosphinmethylen

Ihre aus dem Schema auf S. 102 gefolgerte 1.2-Reaktivität



manifestiert sich in einer Vielfalt von Reaktionen mit RX, die meist zur Phosphonium-, teilweise aber auch zur Phosphoranstufe (Kap. 8.2) führen.

Stellt RX diesmal nicht ein 1.2- sondern ein 1.3-reaktives System $\overset{\oplus}{\text{a}}-\text{b}-\overset{\ominus}{\text{c}}$ (also einen 1.3-Dipol) dar, so sollten auf dem Weg einer (2+3)-Cycloaddition wieder phosphorhaltige Fünfring-Heterocyclen zugänglich sein:

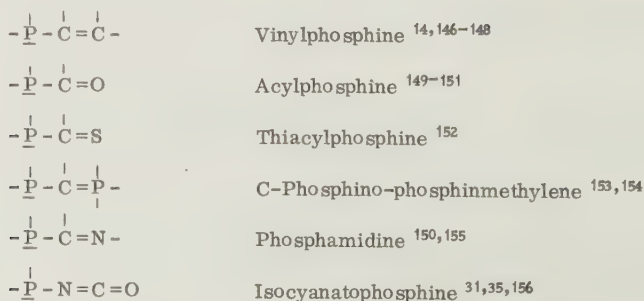


Die Arbeiten von Huisgen,^{139,141} Bestmann¹⁴² und Gaudiano¹⁴³ bestätigen dies für den Fall der Phosphinmethylene ($\text{Y} = \text{CR}_2$) und Phosphinimine ($\text{Y} = \text{NR}$). Dabei konnte die cyclische Form entweder isoliert^{139,140,142,143} oder zumindest wahrscheinlich gemacht werden.^{140-142,144} Teilweise kommt es auch nur zur Bildung der Betainform,¹⁴⁵ die dann anderweitig abreagiert.

Die Phosphorkomponente wirkt bei diesen (2+3)-Cycloadditionen als Dipolarophil.

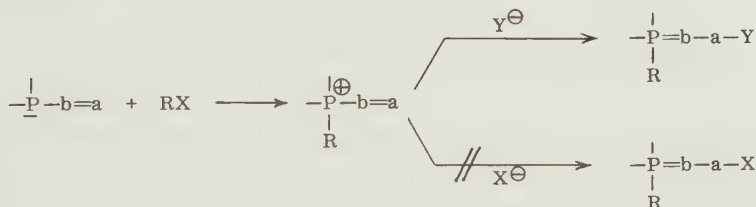
Verbindungsklasse 3: $\text{R}_2\text{P}-\text{b}=\text{a}$ 1.3-Reaktivität

Die bisher dargestellten Vertreter dieser Verbindungsklasse, in die sich auch die in dieser Arbeit behandelten Methylenamino-phosphine einordnen, sind α,β -ungesättigte Phosphine (im weitesten Sinn):

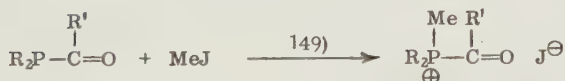
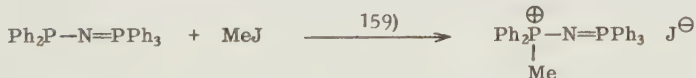
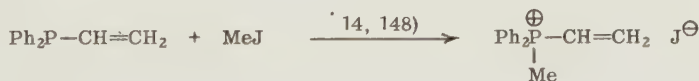


$\text{--}\overset{\textstyle }{\text{P}}\text{--N=C=S}$	Isothiocyanatophosphine ¹⁵⁷
$\text{--}\overset{\textstyle }{\text{P}}\text{--N=C=N--}$	N-Phosphino-carbodiimide ¹⁵⁸
$\text{--}\overset{\textstyle }{\text{P}}\text{--N=}\overset{\textstyle }{\text{P}}\text{--}$	N-Phosphino-phosphazene ¹⁵⁹⁻¹⁶¹
$\text{--}\overset{\textstyle }{\text{P}}\text{--N=}\overset{\textstyle }{\text{C}}\text{--}$	Methylenamino-phosphine (diese Arbeit)

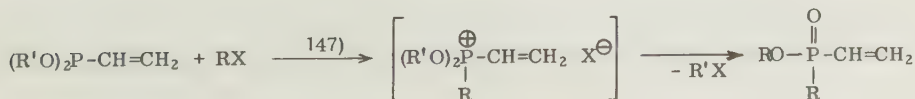
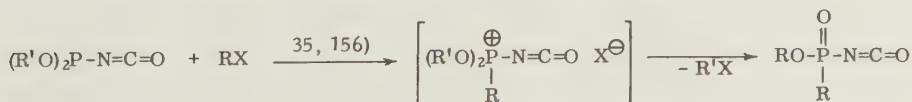
Ihre aus dem Schema auf Seite 102 gefolgerte 1.3-Reaktivität wurde für ein 1.2-reaktives System RX als Reaktionspartner erstmals im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestätigt (Kap. 1.7):



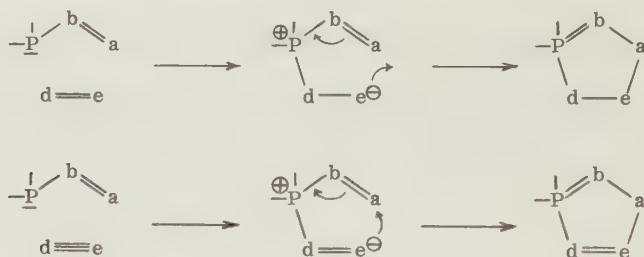
Bei bisherigen Untersuchungen blieb die Reaktion entweder auf der Phosphoniumstufe stehen



oder führte in einer Sekundärreaktion zu anderen Folgeprodukten:



Stellt RX diesmal ein geeignetes Mehrfachbindungssystem dar (also allg. ein beliebiges Dipolarophil), so kommt es folgerichtig wie bei den Verbindungsklassen 1 und 2 zu einer (3+2)-Fünfring-Cycloaddition:



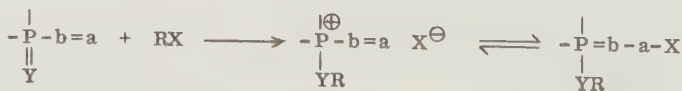
Diese Überlegung diene vorliegender Arbeit als Arbeitshypothese und konnte für den Fall der Methylenamino-phosphine überzeugend bestätigt werden.

Bei diesen (3+2)-Cycloadditionen wirkt die phosphorhaltige Komponente als 1.3-Dipol.

Verbindungs-klasse 4: $R_2P-b=a$ 1.4-Reaktivität

Dieser Fall, bei dem der Phosphor sowohl seine Nucleophilie (auf Y) als auch seine Elektrophilie (auf a) übertragen hat, entspricht einer Kombination der Fälle 2 und 3.

Eine 1.4-Reaktivität solcher Verbindungen, die aus dem Schema auf S. 102 gefordert wird, nach



deutet sich z.B. in der folgenden Reaktion ¹⁶² an



bei der es allerdings wieder nur zur Ausbildung der Phosphoniumstufe kommt. Eine 1.4-Reaktivität, die in einer (4+1)-Cycloaddition mit der phosphorhaltigen Komponente als 1.4-Dipol und einem 1.1-reaktiven Dipolarophil Z (z.B. ICR_2 , INR , IPR_3) nach



zu einem phosphorhaltigen Fünfring-Heterocyclus führt, ist dagegen noch nicht bekannt, obwohl eine ganze Reihe von Verbindungen dieses Typs existiert. Hier bieten sich weitere Untersuchungen an, für die diese Systematik den Anstoß geben könnte.

C Experimenteller Teil

Meinen Kollegen sei an dieser Stelle für die gute Zusammenarbeit herzlich gedankt, namentlich den Herren Dr. K. Schumann, K. Blanck und U. Türk für die Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren, Herrn U. Türk außerdem für die Darstellung einiger Ausgangsverbindungen. Herrn Dr. H. Bachhuber gebührt Dank für die Aufnahme der Massenspektren.

Für ihre aufgeschlossene Mitarbeit danke ich den Herren D. Dautzenberg, H. Braun (Darstellung der 2,2-Dimethoxy- Δ^1 -1.2-azaphospholine), H. Eckert (Darstellung der 5Phenyl-3H-1.2-azaphosphole), K. Betthausen (Umsetzungen mit Nitro-benzaldehyden) und G. Haslauer (Umsetzungen mit Nitro-zimtsäurederivaten).

Die ^1H -NMR-Messungen wurden in dankenswerter Weise von Frau H. Noßmann und Frl. G. Bienlein, die Verbrennungsanalysen von Frau L. Moser, Herrn G. Wandinger und Herrn K. Schönauer durchgeführt. Für die Bestimmung einiger Molgewichte danke ich Frau G. Hanatschek.

Dank gebührt auch Herrn Glasbläsermeister A. Ochs für die Anfertigung und Instandhaltung zahlreicher Glasgeräte.

1. Analysen und Spektren

Die C-, H- und N-Werte wurden durch Verbrennungsanalysen bestimmt. Bei Benützung von Zuschlägen (WO_3 , V_2O_5) verbesserten sich die C-Werte allgemein um etwa 1%. Nicht kristalline Produkte wurden NMR-spektroskopisch identifiziert. Schmelzpunkte wurden im offenen Röhrchen gemessen und sind unkorrigiert, die Molekulargewichte wurden osmometrisch in Chloroform bestimmt. IR-Spektren wurden als Nujol-Suspension an einem Perkin-Elmer "Infracord" aufgenommen, die ^{31}P -NMR-Spektren an einem Varian-HR-100-, die ^1H -NMR-Spektren an einem Varian-A-60-Gerät und die Massenspektren an einem Varian-CH-7-Massenspektrometer.

Sämtliche NMR-Spektren wurden, soweit nicht anders vermerkt, in Methylenchlorid als Lösungsmittel vermessen. Die chemischen Verschiebungen sind auf 85proz. Phosphorsäure (extern) bzw. TMS (intern) als Standard bezogen und zu tiefem Feld hin negativ angegeben.

2. Absolutierung der Lösungsmittel

CH_2Cl_2 , CHCl_3 und C_6H_6 : einmal über Molekularsiebsäule (Merck, 4 Å) getrocknet.

CH_3CN : 10 Stunden Rückflußkochen über P_2O_5 , anschließend Destillation, über Molekularsieb 4 Å (Merck) aufbewahrt.

Et_2O : Mit Calciumchlorid vorgetrockneter Äther wurde zweimal über einer Molekularsiebsäure 4 Å (Merck) getrocknet (Säulenmaße: 1. 80/2,5 cm; 2. 180/1cm) und über Molekularsieb 4 Å, sowie unter Stickstoffatmosphäre in einem Schlenckkolben aufbewahrt.

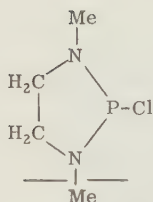
CDCl_3 : Merck Nr. 3432 (+ 1% TMS)

3. Ausgangsverbindungen

3.1 Chlorphosphine

Die Chlorphosphine wurden, soweit käuflich, einmal destilliert und unter Luftabschluß aufbewahrt.

Me_2PCl wurde durch Entschwefelung von $\text{Me}_2\text{P(S)Cl}$ mit Tributylphosphin gewonnen ¹⁶³, jenes aus $(\text{Me}_2\text{PS})_2$ ¹⁶⁴ durch Umsetzung mit SO_2Cl_2 . ¹⁶⁵ Außerdem stand eine größere Menge Me_2PCl zur Verfügung, das durch HCl -Abspaltung aus einem Industrieprodukt gewonnen wurde.



wurde aus PCl_3 und N.N -Dimethyläthylendiamin unter Verwendung von NEt_3 als Hilfsbase in Abwandlung der Vorschrift dargestellt.¹⁶⁶

$(\text{EtO})_2\text{PCl}$ wurde durch Alkoholyse von PCl_3 unter Zusatz von NEt_3 gewonnen¹⁶⁷ und fraktioniert destilliert (Sdp. $30-45^\circ/1$ mm; Lit. $45-53/15$ mm).

3.2 Imine

$\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$: Der aus PhMgBr und PhCN dargestellte Komplex wurde mit überschüssigem wasserfreien MeOH zersetzt und das Benzophenonimin durch Vakuumdestillation gereinigt.¹⁶⁸ Sdp. $112-115^\circ/1$ mm (Lit. $127^\circ/3.5$ mm).

$\text{Ph}(\text{EtO})\text{C}=\text{NH}$ und $\text{Ph}(\text{MeO})\text{C}=\text{NH}$: Aus PhCN , EtOH bzw. MeOH und HCl wurde zunächst das Imidoäther-Hydrochlorid dargestellt, aus dem der freie Imidoäther durch Schütteln mit einer konz. K_2CO_3 -Lösung gewonnen wurde⁴⁵. Die Reinigung erfolgte durch Vakuumdestillation.

$\text{Ph}(\text{EtO})\text{C}=\text{NH}$ Sdp. $65^\circ/2$ mm; $\text{Ph}(\text{MeO})\text{C}=\text{NH}$ Sdp. $70^\circ/3$ mm.

Beide sind bei -18° im Kühlschrank längere Zeit haltbar.

$(\text{EtO})_2\text{C}=\text{NH}$: Darstellung über den N-Chlor-imidokohlensäure-diäthylester und dessen Reduktion mit As_2O_3 .¹⁶⁹ Der Imidokohlensäure-diäthylester wurde im Wasserstrahlvakuum destilliert (Sdp. $37-39^\circ/12$ mm) und bei -18° aufbewahrt.

3.3 Dipolarophile

Soweit käuflich, wurden die meisten Dipolarophile ohne weitere Reinigung eingesetzt.

$\text{CH}_2=\text{CHCN}$ und $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Me}$ wurden einmal destilliert und über Molekularsieb $4 \text{ \AA}$ aufbewahrt.

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COMe}$ wurde einmal destilliert. Es polymerisiert dann im Verlauf weniger Tage.

$(\text{PhCH}=\text{CH})_2\text{C}=\text{O}$ wurde durch Aldolkondensation aus PhCHO und Aceton dargestellt und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. $107-109^\circ$ (Lit. 111°).

$\text{MeO}_2\text{C}(\text{Me})\text{C}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Me}$ (cis und trans) wurden durch Veresterung von Citraconsäure bzw. Mesaconsäure mit konz. H_2SO_4 und MeOH in Benzol dargestellt, mit Na_2SO_4 ge-

trocknet und vakuumdestilliert. ¹⁷⁰

Citraconsäuredimethylester Sdp. 91.5-93°/10 mm (Lit. 92.8°/10 mm)

Mesaconsäuredimethylester Sdp. 84-85°/10 mm (Lit. 85.2°/10 mm)

o-, m- und p-Nitro-zimtsäuremethylester wurden durch Veresterung der entsprechenden Nitro-zimtsäuren mit konz. H₂SO₄ in MeOH dargestellt. ¹⁷¹

<u>-Zimtsäuremethylester</u>	Schmp.	Lit.
o-NO ₂ -	65- 66°	72°
m-NO ₂ -	119-120°	120°
p-NO ₂ -	148-150°	162°

p-NO₂C₆H₄CH=CH-COMe wurde über eine Wittig-Reaktion aus Ph₃P=CH-COMe und p-NO₂C₆H₄CHO dargestellt ¹⁷² Schmp. 106-109° (Lit. 109-110°).

p-NO₂C₆H₄C≡C-CO₂Et wurde durch Nitrierung von Phenylpropioisäure mit konz. HNO₃ bei -30° ¹⁷³ und anschließende Veresterung mit EtOH in Gegenwart von HCl ¹⁷⁴ gewonnen. Schmp. 110-112° (Lit. 126°).

Methyl-(norbornen-5-yl-2)keton wurde einmal destilliert und über Molekularsieb 4 Å aufbewahrt.

Die Perthiophosphonsäureanhydride (RPS₂)₂ (R = p-MeOC₆H₄- und Et-) standen aus Industriespenden zur Verfügung.

AgCN: Eine wäßrige Lösung von AgNO₃ wurde mit der äquimolaren Menge NaCN in dest. Wasser unter Rühren versetzt, der ausgefallene Niederschlag mit dest. Wasser und Äther gewaschen und bei 0.01 Torr getrocknet. AgCN wurde im Dunkeln aufbewahrt.

Me₃O[⊕]SbCl₆[⊖] wurde freundlicherweise von Herrn J. Lubert zur Verfügung gestellt.

4. Versuche 1-161

Versuche 1-14. Methylenamino-phosphine 3-16

Eine Lösung von 10 mMol des Imins $\text{HN}=\text{CR}^1\text{R}^2$ und 1,01 g (10 mMol) Triäthylamin in etwa 50 ml Äther wurde eisgekühlt, gerührt und mit einer Lösung von 10 mMol des Chlorphosphins $\text{X}^1\text{X}^2\text{PCl}$ in 10 ml Äther aus einem Tropftrichter mit Druckausgleich unter einer N_2 -Schutzatmosphäre versetzt. (Zutropfdauer: 10-15 Minuten). Es bildete sich ein Niederschlag, in einigen Fällen färbte sich die Reaktionslösung zunächst rot, nach beendeter Zugabe war sie gelb. Man rührte über Nacht weiter, wobei sich der Kolbeninhalt langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Dann wurde das quantitativ ausgefallene Triäthylammoniumchlorid unter Stickstoff abgetrennt, mit Äther gewaschen und der Äther dann bei Raumtemperatur unter Anlegen eines Vakuums von etwa 0,01 Torr aus der Lösung abdestilliert. Mit Ausnahme des Diphenylmethylenamino-diphenylphosphins 5, das als gelber Kristallkuchen anfiel und aus Acetonitril umkristallisiert wurde, blieben die Methylenamino-phosphine als gelbe bis farblose Öle zurück. Nach den ^1H -NMR-Spektren waren sie rein. Ausbeute $> 80\%$. 3-16 sind löslich in Äther, Methylenchlorid und Acetonitril; nicht löslich in Pentan.

Analytische Daten von Diphenylmethylenamino-diphenylphosphin 5:
gelbe Kristalle (Acetonitril) Ausbeute 87%, Schmp. $73-75^\circ$

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{NP}$	Ber.	C	82.18	H	6.52	N	3.84
(365.4)	Gef.	C	81.75	H	6.70	N	3.67

Versuche 15-17. P-Methoxymethylenamino-phosphine 17-19

Zu der ätherischen Lösung der Methylenamino-Chlorphosphine 3,4 und 16 wurde unter Gegenleiten eines N_2 -Stromes je substituierbares Chlor in molarer Menge Triäthylamin gegeben und dann unter Rühren und Eiskühlung aus einem Tropftrichter mit Druckausgleich 0,32 g (10 mMol, Versuch 15) bzw. 0,64 g (20 mMol, Versuche 16 und 17) trockenes Methanol in 10 ml Äther im Verlauf von 15-30 Minuten zugetropft. Nach 24stündigem Rühren wurde das quantitativ ausgefallene Triäthylamin-hydrochlorid unter N_2 abgetrennt, mit Äther gewaschen und der Äther wie bei den Versuchen 1-14 aus der Lösung abdestilliert. Die als gelbe Öle (Versuche 15 und 16) bzw. als farbloses Öl

(Versuch 17) anfallenden Methylenamino-phosphine 17-19 (Ausbeute > 80%) waren ¹H-NMR-spektroskopisch rein, löslich in polaren organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Pentan.

Versuche 18-31. Methylenamino-phosphinsulfide (N-Thiophosphinylimine) 20-33

Die Lösung von 10 mMol des entsprechenden Methylenamino-phosphins in 20 ml Methylenchlorid wurde unter Rühren und Gegenleiten eines N₂-Stromes mit 0.32 g (10 mMol) Schwefel versetzt. Im Fall der Methylenamino-methylphosphine (Versuche 20, 21, 23, 25, 27-29) trat eine spontane Reaktion unter Auflösung des Schwefels und Erwärmung ein, die restlichen Umsetzungen erforderten ein zweistündiges Erwärmen unter Rückfluß. Die nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden Öle kristallisierten teilweise auf Anreiben mit Äther. Die so erhaltenen kristallinen Verbindungen wurden dann, wie in Tabelle 35 angegeben, umkristallisiert. Ausbeuten um 80%. Die Methylenamino-phosphinsulfide 20-33 sind löslich in Benzol und Methylenchlorid, wenig löslich in Acetonitril und Methanol, unlöslich in Äther.

Versuche 32-42. Methylenamino-phosphoniumjodide 34-44

Die ätherische Lösung von 10 mMol der entsprechenden Methylenamino-phosphine wurde unter Rühren mit einer Lösung von 1.42 g (10 mMol) Methyljodid in 10 ml Äther aus einem Tropftrichter mit Druckausgleich versetzt (Zutropfdauer: 15-30 Minuten). Im Fall der β -Alkoxymethylenamino-phosphine (Versuche 36-42) wurde dabei auf etwa -15° gekühlt. Nach mehrstündigem Rühren wurden die meist kristallinen Phosphoniumjodide unter N₂ abgefrittet, mit Äther gewaschen und wo möglich (Versuche 33-35) aus Äthanol umkristallisiert. Alle Methylenamino-phosphoniumjodide wurden bei etwa 0.01 Torr und Raumtemperatur getrocknet. Sie sind löslich in Methylenchlorid und Acetonitril. Analytische Daten vgl. Tabelle 36.

Versuche 43-51. Methylenamino-phosphonium-tetraphenylborate 45-53

Eine Lösung von 5 mMol des Methylenamino-phosphoniumjodids in 5 ml absolutem Methanol wurde mit 1.7 g (5 mMol) Kalignost in 5 ml Methanol versetzt. Es kam mit einer Ausnahme (Versuch 44) spontan zur Kristallisation des Phosphonium-tetraphenylborats, das abgesaugt, mit Äther gewaschen und wie in Tabelle 37 angegeben umkristal-

lisiert wurde. Getrocknet wurde bei 0.01 Torr. 45-53 sind löslich in Methylenchlorid und Acetonitril. Analytische Daten s. Tabelle 37.

Versuch 52. Diphenylmethylenamino-methyldiphenylphosphoniumnitrat 54

0.5 g (1 mMol) Diphenylmethylenamino-methyldiphenylphosphoniumjodid wurden in 5 ml Acetonitril gelöst und mit 0.2 g Silbernitrat versetzt. Es bildete sich sofort ein gelber, käsiger Niederschlag, der nach 5 Minuten Rühren abgefrittet und als AgJ identifiziert wurde. Die klare und farblose Lösung des Nitrats 54 in Acetonitril wurde NMR-spektroskopisch untersucht (Tabellen 3 und 6).

Tabelle 35 Analytische Daten der Methylenamino-phosphinsulfide $X^1X^2P-N=CR^1R^2$ 20-33
 $\parallel$
 S

Ver- such	Ver- bindg.	X ¹	X ²	R ¹	R ²	Farbe (Kristalle aus)	Schmp. (°C)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber. Gef.	C	H	N
18	<u>20</u>	Cl	Cl	Ph	Ph	gelbes Öl	-	C ₁₃ H ₁₀ Cl ₂ NPS (314.2)	-	-	-	-
19	<u>21</u>	Ph	Ph	Ph	Ph	gelb (Acetonitril)	126-128	C ₂₅ H ₂₀ NPS (397.5)	75.54 75.87	5.08 5.14	3.52 3.39	
20	<u>22</u>	Ph	Me	Ph	Ph	gelbes Öl	-	C ₂₂ H ₁₈ NPS (359.4)	-	-	-	-
21	<u>23</u>	Me	Me	Ph	Ph	"	-	C ₁₅ H ₁₆ NPS (273.3)	-	-	-	-
22	<u>24</u>	Ph	Ph	Ph	MeO	farblos (Methanol)	95-96	C ₂₀ H ₁₈ NOPS (351.4)	68.38 68.13	5.16 4.84	3.99 3.96	
23	<u>25</u>	Me	Me	Ph	MeO	gelbes Öl	-	C ₁₀ H ₁₄ NOPS (227.3)	-	-	-	-
24	<u>26</u>	Ph	Ph	Ph	EtO	farblos (Methanol)	57-58	C ₂₁ H ₂₀ NOPS (365.4)	69.02 68.77	5.52 5.70	3.84 3.37	
25	<u>27</u>	Me	Me	Ph	EtO	gelbes Öl	-	C ₁₁ H ₁₆ NOPS (241.3)	-	-	-	-
26	<u>28</u>	Ph	Ph	EtO	EtO	farblos (Äthanol)	72-74	C ₁₇ H ₂₀ NO ₂ PS (333.4)	61.24 61.01	6.05 5.98	4.20 3.90	
27	<u>29</u>	Ph	Me	EtO	EtO	farbloses Öl	-	C ₁₂ H ₁₈ NO ₂ PS (271.3)	-	-	-	-
28	<u>30</u>	Me	Me	EtO	EtO	hellgelbes Öl	-	C ₇ H ₁₆ NO ₂ PS (209.3)	-	-	-	-
29	<u>31</u>	Me	Cl	EtO	EtO	"	-	C ₆ H ₁₃ ClNO ₂ PS (229.7)	-	-	-	-
30	<u>32</u>	Cl	Cl	EtO	EtO	farbloses Öl	-	C ₅ H ₁₀ Cl ₂ NO ₂ PS (250.1)	-	-	-	-
31	<u>33</u>	MeO	MeO	EtO	EtO	"	-	C ₇ H ₁₆ NO ₂ PS (241.3)	-	-	-	-

Tabelle 36 Analytische Daten der Methylenamino-phosphoniumjodide $X^1X^2P=N=CR^1R^2$ $\oplus$ J^- 34-44
 Me

Ver- such	Ver- bindg.	X ¹	X ²	R ¹	R ²	Farbe (Kristalle aus)	Ausbeute (%)	Schmp. (°C)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber. Gef.	C	H	N
32	<u>34</u>	Cl	Ph	Ph	Ph	gelb (Äther)	---	---	C ₂₆ H ₁₈ ClNPJ (465.7)	...	...	...	...
33	<u>35</u>	Ph	Ph	Ph	Ph	gelb (Äthanol)	89	191-193	C ₂₆ H ₂₂ NPJ (507.4)	61.56 61.60	4.57 4.54	2.71 2.54	
34	<u>36</u>	Ph	Me	Ph	Ph	gelblich (Äthanol)	81	165-168	C ₂₁ H ₂₁ NPJ (445.3)	56.63 56.89	4.75 5.01	3.15 3.08	
35	<u>37</u>	Me	Me	Ph	Ph	farblos (Äthanol)	83	182-185	C ₁₆ H ₁₉ NPJ (383.2)	50.15 51.11	5.00 5.10	3.66 3.75	
36	<u>38</u>	Ph	Ph	Ph	MeO	farblos (Äther)	76	80-81	C ₂₁ H ₂₁ NO PJ (461.3)	54.67 51.60	4.59 6.20	3.04 4.62	
37	<u>39</u>	Me	Me	Ph	MeO	farblos (Äther)	73	92-93	C ₁₁ H ₁₇ NO PJ (337.1)	39.18 36.78	5.08 5.46	4.15 4.39	
38	<u>40</u>	Ph	Ph	Ph	EtO	farblos (Äther)	69	101-103	C ₂₂ H ₂₃ NO PJ (475.3)	55.59 54.14	4.88 5.21	2.95 2.76	
39	<u>41</u>	Me	Me	Ph	EtO	farblos (Äther)	57	85-88	C ₁₂ H ₁₉ NO PJ (351.2)	41.04 39.71	5.46 5.81	3.99 3.23	
40	<u>42</u>	Ph	Ph	EtO	EtO	farblos (Äther)	54	94-95	C ₁₈ H ₂₃ NO ₂ PJ (443.4)	48.76 48.54	5.23 5.38	3.16 3.48	
41	<u>43</u>	Ph	Me	EtO	EtO	farbloses, zäh- flüssiges Öl			C ₁₃ H ₂₁ NO ₂ PJ (381.2)				
42	<u>44</u>	Me	Me	EtO	EtO	farblos (Äther)	50	68-69	C ₁₀ H ₁₉ NO ₂ PJ (319.1)	30.10 29.49	6.00 5.81	4.39 4.56	

Tabelle 37 Analysenwerte der Methylenamino-phosphonium-tetraphenylborate $X^1X^2P^+-N=CH^1R^2BPh_4^-$ 45-53

Ver- such	Ver- bindg.	X ¹	X ²	R ¹	R ²	Farbe (Kristalle aus)	Ausbeute (%)	Schmp. (°C)	Summenformel (Mol.Gew.)	Ber. Gef.	C	H	N
43	<u>45</u>	Ph	Ph	Ph	Ph	farblos (Äthanol)	93	167–169	C ₂₈ H ₂₃ NP · C ₂₄ H ₂₀ B (699,7)	85,84 84,59	6,19 6,40	2,00 1,75	
44	<u>46</u>	Ph	Me	Ph	Ph	farblose, ölig- kristalline Masse	...	...	C ₂₁ H ₂₁ NP · C ₂₄ H ₂₀ B (637,6)	...	...	...	
45	<u>47</u>	Me	Me	Ph	Ph	farblos (Methanol)	95	192–193	C ₁₆ H ₁₉ NP · C ₂₄ H ₂₀ B (575,6)	83,47 81,96	6,83 6,67	2,43 2,33	
46	<u>48</u>	Ph	Ph	Ph	OMe	farblos (Äthanol)	71	123–124	C ₂₁ H ₂₁ NOP · C ₂₄ H ₂₀ B (653,6)	82,70 82,50	6,32 5,94	2,14 1,75	
47	<u>49</u>	Me	Me	Ph	OMe	farblos (Äthanol)	78	118–120	C ₁₁ H ₁₇ NOP · C ₂₄ H ₂₀ B (529,5)	79,36 78,25	7,04 7,31	2,64 2,21	
48	<u>50</u>	Ph	Ph	Ph	OEt	farblos (Äthanol)	85	146–148	C ₂₂ H ₂₃ NOP · C ₂₄ H ₂₀ B (667,7)	82,75 82,21	6,49 5,45	2,10 1,72	
49	<u>51</u>	Me	Me	Ph	OEt	farblos (Äthanol)	87	112–113	C ₁₂ H ₁₉ NOP · C ₂₄ H ₂₀ B (543,4)	79,56 79,83	7,24 7,46	2,58 2,14	
50	<u>52</u>	Ph	Ph	OEt	OEt	farblos (Äthanol)	93	108–109	C ₁₈ H ₂₃ NO ₂ P · C ₂₄ H ₂₀ B (635,7)	79,36 79,97	6,81 6,83	2,20 2,05	
51	<u>53</u>	Me	Me	OEt	OEt	farblos (Äthanol)	98	138–139	C ₈ H ₁₉ NO ₂ P · C ₂₄ H ₂₀ B (511,5)	75,14 75,22	7,69 7,50	2,74 2,72	

Versuche 53-57. N-Acyl-phosphinimine 55-59

5 mMol des entsprechenden β -Alkoxy-methylenamino-phosphiniumjodids wurden in 20 ml Benzol gelöst und eine Stunde zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abziehen von Benzol und Alkyljodid bei 0.01 Torr bleiben die N-Acyl-phosphinimine als farblose Öle zurück. Sie wurden nicht weiter gereinigt und außer durch ihre NMR-Spektren (Tabelle 9) nicht näher charakterisiert.

Versuch 58. Dialkoxymethylenamino-triphenylphosphoniumjodid 60

2.6 g (10 mMol) Triphenylphosphin wurden in 50 ml Äther gelöst und unter Rühren und Kühlen auf -17° im Verlauf von 15 Minuten mit einer Lösung von 1.5 g (10 mMol) N-Chlor-iminokohlensäure-diäthylester in 10 ml Äther versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde nach $\frac{1}{2}$ Stunde Rühren abgefrittet, mit kaltem Äther gewaschen und bei 0.01 Torr getrocknet. Farblose Kristalle. Ausbeute 73%. Schmp. $119-122^{\circ}$ unter Zersetzung.

$C_{24}H_{25}ClNO_2P$	Ber.	C	69.65	H	6.09	N	3.38
(413.9)	Gef.	C	68.79	H	6.53	N	3.73

Versuch 59. Diäthoxymethylenamino-triphenylphosphonium-tetraphenylborat 61

0.8 g (2 mMol) des Phosphoniumjodids 60 wurden in 5 ml abs. Methanol gelöst und mit 0.7 g (2 mMol) Kalignost, ebenfalls in 5 ml Methanol gelöst, versetzt. Der sofort entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert. Stäbchenförmige, glitzernde Kristalle. Ausbeute 78%. Schmp. $150-151^{\circ}$.

$C_{24}H_{25}NO_2P \cdot C_{24}H_{20}B$	Ber.	C	81.62	H	6.42	N	1.99
(706.2)	Gef.	C	81.50	H	6.01	N	1.99

Versuch 60. N-Carboxyäthyl-triphenylphosphinimin 62

Zu 5.25 g (20 mMol) Triphenylphosphin, gelöst in 50 ml Äther, wurden 3.02 g (20 mMol) N-Chlor-iminokohlensäure-diäthylester, in 20 ml Äther gelöst, getropft. Dann wurde 2 Stunden zum Rückfluß erhitzt, der entstandene Niederschlag nach Abkühlen der Reaktionsmischung abgefrittet, mit Äther gewaschen und bei 0.01 Torr getrocknet. Farblose Kristalle. Ausbeute 75%. Schmp. $122-124^{\circ}$.

$C_{21}H_{20}NO_2P$	Ber.	C	72.19	H	5.77	N	4.01
(349.4)	Gef.	C	72.10	H	5.77	N	3.89

Versuch 61. Umsetzung von Ph_2PCl und $HNC(OEt)_2$ im Verhältnis 1 : 1

Zu 2.2 g (10 mMol) Diphenylchlorphosphin in 50 ml Äther wurden unter Rühren und Eiskühlung 1.15 g (10 mMol) Iminokohlensäure-diäthylester in 10 ml Äther getropft. Nach Abziehen des Äthers und Aufnehmen des ölig-kristallinen Substanzgemisches in Methylenchlorid traten im ^{31}P -NMR-Spektrum die Signale von Ph_2PCl ($\delta^{31}P = -80.5$ ppm) und $Ph_2P-N=C(OEt)_2$ ($\delta^{31}P = -30.2$ ppm) im Verhältnis 1 : 1 auf. Nach der Sublimation des Gemisches bei 0.001 Torr und 120–140° isolierte man Äthylurethan in 90proz. Ausbeute. Schmp. 45–46° (Lit. 48°).

Versuche 62–64. N-(Cyanodiphenyl)methyl-phosphinimine 63–65

Die Methylenamino-phosphoniumjodide 35–37 wurden jeweils in etwa 10 ml Acetonitril gelöst und mit der aquimolaren Menge Silbercyanid versetzt. Nach kurzer Zeit kam es zur Abscheidung eines käsigen gelben Niederschlages, der nach 20 Minuten Rühren bei Raumtemperatur abgefrittet und als Silberjodid identifiziert wurde. 63–65 fielen nach Abziehen des Acetonitrils bei 0.01 Torr als gelbe, zähflüssige Öle an und wurden NMR-spektroskopisch identifiziert.

Versuch	Ansatz	Ber.	AgJ	Gef.
62	1.4 mMol	0.33 g		0.30 g
63	2.9 mMol	0.68 g		0.65 g
64	2.1 mMol	0.50 g		0.45 g

Versuche 65–67. 2,2-Diphenyl- Δ^1 -1,2-azaphospholine 66–68

3.65 g (10 mMol) Diphenylmethylenamino-diphenylphosphin wurden jeweils in 50 ml trockenem Äther gelöst. Zu dieser Lösung wurden 10 mMol des jeweiligen Dipolarophils gegeben und anschließend unter Feuchtigkeitsausschluß 10 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Dann wurde der ausgefallene kristalline Niederschlag abgefrittet, mehrmals mit kleinen Portionen trockenem Äthers bis zu seiner Farbfreiheit gewaschen und bei 0.01 Torr getrocknet. Analytische Daten s. Tabelle 38.

Versuche 68-70. 2.2-Dimethyl- Δ^1 -1.2-azaphospholine 69-71

Zur ätherischen Lösung von 10 mMol Diphenylmethylenamino-dimethylphosphin wurde unter Gegenleiten eines trockenen N_2 -Stromes die äquimolare Menge des jeweiligen Dipolarophils gegeben und dann 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene kristalline Niederschlag wurde wie bei den Versuchen 65-67 angegeben gereinigt. Analytische Daten s. Tabelle 38.

Versuche 71-73. 2.2-Dimethoxy- Δ^1 -1.2-azaphospholine 72-74

Zu 10 mMol des Lösungsmittelfreien Diphenylmethylenamino-dimethoxyphosphins wurden mit der äquimolaren Menge des Dipolarophils versetzt und 15 Minuten unter Rühren auf 50-60° erhitzt. Beim Abkühlen setzte Kristallisation ein (Versuche 71, 73). Der Kristallkuchen wurde nach eintägigem Stehen mit trockenem Äther gewaschen und wie bei den Versuchen 65-67 angegeben gereinigt. Analytische Daten s. Tabelle 38.

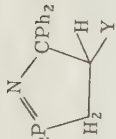
Versuch 74. Spiro-bicyclo-triaza-phosphazen 75

Zu 10 mMol einer ätherischen Lösung des nach den Bedingungen der Versuche 1-14 aus N.N'-Dimethyl-diazachlorphospholan und Benzophenonimin dargestellten Methylenamino-phosphins wurden unter Rühren und Gegenleiten eines trockenen N_2 -Stromes 0,53 g (10 mMol) Acrylnitril gegeben. Der entstandene Niederschlag wurde nach 15 Stunden Rühren wie bei Versuch 65-67 angegeben aufgearbeitet. Blaßgelbe Kristalle. Ausbeute 75%. Schmp. 240-243°.

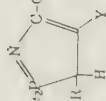
$C_{20}H_{23}N_4P$	Ber.	C	68.56	H	6.61	N	15.99
(350.4)	Gef.	C	67.61	H	6.55	N	14.97

Versuche 75-99. 2.2-Dimethyl-3H-1.2-azaphosphole 76-100

Die ätherische Lösung von 10 mMol des Methylenamino-phosphins $Me_2P-N=C(OEt)_2$ bzw. $Me_2P-N=C(OMe)Ph$ wurde unter Rühren und Gegenleiten eines trockenen N_2 -Stromes mit 10 mMol des jeweiligen Dipolarophils versetzt. In einigen Fällen färbte sich die Lösung zunächst gelb. Eine Niederschlagsbildung setzte im Verlauf von wenigen Sekunden bis mehreren Stunden ein. Nach 20 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurden die ausgefallenen Niederschläge unter Feuchtigkeitsausschluß abgefrittet, mehrmals mit kleinen Portionen trockenen Äthers gewaschen und bei 0.01 Torr getrocknet. Analytische Daten s. Tabelle 39 und 40.

Tabelle 38 Analytische Daten der Δ^1 -1,2-Azaphospholine X_2P  66-74

Ver- such	Ver- bindg.	X	Y	Farbe (Kristalle aus)	Ausbeute (%)	Schmp. (°C)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber. Gef.	C	H	N
65	<u>66</u>	Ph	CN	farblos (Äther)	78	208-210	$C_{28}H_{23}N_2P$ (418.5)	80.36 79.15	5.54 5.20	6.69 6.27	
66	<u>67</u>	Ph	CO ₂ Me	farblos (Äther)	81	113-115	$C_{29}H_{28}NO_2P$ (451.5)	77.12 76.06	5.80 6.13	3.10 2.92	
67	<u>68</u>	Ph	COMe	farblos (Äther)	82	138-140	$C_{29}H_{28}NOP$ (435.5)	79.97 78.23	6.02 5.88	3.22 2.92	
68	<u>69</u>	Me	CN	farblos (Äther)	88	147-149	$C_{18}H_{19}N_2P$ (294.3)	73.46 72.90	6.50 6.75	9.52 9.13	
69	<u>70</u>	Me	CO ₂ Me	farblos (Äther)	53	110-113	$C_{19}H_{22}NO_2P$ (327.4)	69.72 68.76	6.78 7.03	4.28 3.73	
70	<u>71</u>	Me	COMe	farblos (Äther)	65	82-85	$C_{19}H_{22}NOP$ (311.4)	73.28 72.04	7.12 7.15	4.50 4.65	
71	<u>72</u>	MeO	CN	farblos (Äther)	14	72-75	$C_{18}H_{19}N_2O_2P$ (326.3)	66.31 64.31	5.87 6.19	8.59 7.79	
72	<u>73</u>	MeO	CO ₂ Me	gelbes Öl	...	...	$C_{19}H_{22}NO_4P$ (359.4)	...	...	...	...
73	<u>74</u>	MeO	COMe	farblos (Äther)	25	88-90	$C_{19}H_{22}NO_3P$ (343.4)	66.45 65.42	6.46 6.87	4.08 4.02	

Tabelle 39 Analytische Daten der 5-Äthoxy-3H-1,2-Azaphosphole M_{12} -C-OEt 76-87

Ver- such	Ver- bindg.	R	Y	Farbe (Krist. aus Äther)	Ausbeute (%)	Zersp. (°C)	Summenformel	Mol.-Gew.	Ber. Gef.	C	H	N
75	<u>76</u>	H	CN	farblos	65	145-150	C ₉ H ₁₃ N ₂ OP	184.2	52.17 51.38	7.11 6.86	15.21 14.71	
76	<u>77</u>	H	CO ₂ Me	"	60	126-130	C ₉ H ₁₆ NO ₃ P	217.2	49.76 48.85	7.42 7.54	6.45 6.19	
77	<u>78</u>	H	COMe	"	65	130-135	C ₉ H ₁₆ NO ₂ P	201.2	53.71 50.47	8.01 8.47	6.96 6.92	
78	<u>79</u>	Me	CN	"	76	165-167	C ₉ H ₁₅ N ₂ OP	198.2 202.2	54.54 53.63	7.63 7.42	14.13 13.52	
79	<u>80</u>	Me	CO ₂ Me	"	61	107-109	C ₁₀ H ₁₆ NO ₃ P	231.2 228.9	51.94 50.78	7.85 8.12	6.06 5.83	
80	<u>81</u>	Me	CO ₂ Et	"	25	105-110	C ₁₁ H ₂₀ NO ₃ P	245.3 244.8	53.87 52.48	8.22 8.26	5.7 5.52	
81	<u>82</u>	Ph	CN	"	54	138-140	C ₁₄ H ₁₇ N ₂ OP	260.3	64.60 62.93	6.58 6.53	10.76 10.64	
82	<u>83</u>	Ph	CO ₂ Me	"	62	135-138	C ₁₅ H ₂₀ NO ₂ P	293.3 293.7	61.42 59.87	6.87 6.82	4.78 5.21	
83	<u>84</u>	Ph	CO ₂ Et	"	65	120-125	C ₁₆ H ₂₂ NO ₃ P	307.3	62.51 62.02	7.21 6.87	4.56 4.52	
84	<u>85</u>	Ph	COMe	"	58	136-139	C ₁₅ H ₂₀ NO ₂ P	277.3	64.97 64.03	7.27 7.32	5.05 4.90	
85	<u>86</u>	Ph	COPh	hellgelb	56	183-186	C ₂₀ H ₂₂ NO ₂ P	339.4	70.77 70.18	6.53 6.67	4.13 3.99	
86	<u>87</u>	Ph	CO-CH Ph-CH	gelb	69	190-195	C ₂₂ H ₂₄ NO ₂ P	365.4	72.30 72.25	6.62 6.76	3.83 3.93	

Tabelle 40 Analytische Daten der 5-Phenyl-3H-1,2-Azaphosphole $\text{Me}_2\text{P}=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}(\text{R})\text{Y}$ 88-100

Ver- such	Ver- bindg.	R	Y	Farbe (Krist. aus Äther)	Ausbeute (%)	Zersp. (°C)	Summenformel	Mol.-Gew.	Ber. Gef.	C	H	N
87	<u>88</u>	H	CN	hellgelb	83	133-135	C ₁₂ H ₁₃ N ₂ P	216.2		66.65 65.28	6.06 6.35	12.95 12.12
88	<u>89</u>	H	CO ₂ Me	"	39	112-115	C ₁₃ H ₁₆ NO ₂ P	249.3		62.63 61.81	6.47 6.55	5.62 5.09
89	<u>90</u>	H	CO ₂ Et	orange	57	131-135	C ₁₄ H ₁₈ NO ₂ P	263.3		63.86 63.31	6.89 6.52	5.32 5.28
90	<u>91</u>	H	COMe	hellgelb	42	118-120	C ₁₃ H ₁₆ NOP	233.3		66.93 65.85	6.91 6.40	6.00 5.53
91	<u>92</u>	Me	CN	farblos	40	154-156	C ₁₃ H ₁₅ N ₂ P	230.3		67.81 66.06	6.56 6.02	12.16 11.71
92	<u>93</u>	Me	CO ₂ Me	gelb	65	100-105	C ₁₄ H ₁₈ NO ₂ P	263.3		63.86 63.40	6.89 6.80	5.32 5.29
93	<u>94</u>	Me	CO ₂ Et	hellgelb	36	88-102	C ₁₅ H ₂₀ NO ₂ P	277.3		64.96 63.62	7.26 6.92	5.05 4.54
94	<u>95</u>	Ph	CN	"	22	118-122	C ₁₈ H ₁₇ N ₂ P	292.3		73.93 72.26	5.86 5.36	9.58 9.14
95	<u>96</u>	Ph	CO ₂ Me	"	30	131-133	C ₁₉ H ₂₀ NO ₂ P	325.4		70.12 69.95	6.19 6.35	4.30 4.10
96	<u>97</u>	Ph	CO ₂ Et	farblos	34	129-131	C ₂₀ H ₂₂ NO ₂ P	339.4		70.76 69.49	6.50 5.95	4.12 3.92
97	<u>98</u>	Ph	COMe	"	38	158-172	C ₁₉ H ₂₀ NOP	309.4		73.75 72.02	6.51 6.01	4.52 4.25
98	<u>99</u>	Ph	COPh	gelb	62	148-153	C ₂₄ H ₂₂ NOP	371.4		77.60 76.39	5.96 5.87	4.30 3.90
99	<u>100</u>	Ph	CO-CH Ph-CH	gelb	47	163-166	C ₂₈ H ₂₄ NOP	397.5		78.53 77.11	6.08 6.46	3.52 3.32

Versuch 100. 4-Cyano-2.2.5-triphenyl-3H-1.2-azaphosphol 101

15 mMol α -Äthoxybenzylidenamino-2.2-diphenylphosphin in 20 ml trockenem Äther wurden mit 0,8 g (15 mMol) Acrylnitril versetzt und drei Stunden unter Rückfluß erwärmt. Es kam zur Abscheidung einer gelben neben einer farblosen kristallinen Substanz. Die NMR-Spektren zeigten neben 101 das Vorliegen des Hydrolyseprodukts 167 an, das als einziges nach Übersichten der CH_2Cl_2 -Lösung des Substanzgemisches mit Äther isoliert wurde (Versuch 159).

Versuch 101. 4-Methoxycarbonyl-2.2.5-triphenyl-3H-1.2-azaphosphol 102

15 mMol α -Äthoxybenzylidenamino-2.2-diphenylphosphin in 50 ml trockenem Äther wurden mit 1,29 g (15 mMol) Acrylsäuremethylester versetzt und fünf Stunden unter Rückfluß erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb ein gelbes Öl, das NMR-spektroskopisch als Gemisch von 102 und dessen Hydrolyseprodukt 168 identifiziert wurde. Nach dem Übersichten des öligen Substanzgemisches mit Äther isoliert man nach einigen Tagen nur 168 (Versuch 160).

Versuch 102. 4-Cyano-5-äthoxy-3H-1.2-azaphosphol 103

Eine ätherische Lösung von 20 mMol Diäthoxymethylenamino-2.2-diphenylphosphin wurde unter Rühren und Eiskühlung mit 1,06 g (20 mMol) Acrylnitril versetzt. Nach wenigen Minuten trat Gelbfärbung und nach etwa 45 Minuten ein Niederschlag auf. Nach weiteren sechs Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde der blaßgelbe Niederschlag abgefrittet, mehrmals mit kleinen Portionen Äther gewaschen und aus Methylenchlorid/Äther umkristallisiert. Ausbeute 42%. Schmp. 107-110° unter Zersetzung.

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OP}$	Ber.	C	70,11	H	5,56	N	9,09	Mol.Gew.	308,3
	Gef.	C	69,68	H	5,55	N	8,83		314,7

Versuch 103. Umsetzung von Diäthoxymethylenamino-diphenylphosphin
mit Acrylsäuremethylester

Zu 10 mMol einer ätherischen Lösung von Diäthoxymethylenamino-diphenylphosphin wurden unter Rühren 0,86 g (10 mMol) Acrylsäuremethylester gegeben und dann ohne Rühren eine Woche stehen gelassen. Nach etwa 5 Minuten war Gelbfärbung eingetreten, eine Niederschlagsbildung setzte nach etwa zwei Tagen ein. Die blaßgelben Kristalle

wurden abgefrittet, mit Äther gewaschen und bei 0.01 Torr getrocknet. Ausbeute 61%. Schmp. 200-205⁰ unter Zersetzung.

$C_{25}H_{24}N_2O_5P$	Ber.	C	63.73	H	5.55	N	6.19	Mol.-Gew.	452.4
	Gef.	C	62.74	H	5.33	N	5.98		444.3

Für das zunächst erwartete 3H-1.2-Azaphosphol hätten sich folgende Werte ergeben:

$C_{19}H_{20}NO_3P$	Ber.	C	64.62	H	6.13	N	3.28	Mol.-Gew.	341.4
---------------------	------	---	-------	---	------	---	------	-----------	-------

Versuch 104. Umsetzung von Diäthoxymethylenamino-diphenylphosphin
mit Acrylsäureäthylester

Ansatz und Versuchsbedingungen entsprachen Versuch 103, nur daß bei diesem Versuch drei Tage bei Raumtemperatur gerührt wurde. Man isolierte farblose Kristalle.

Ausbeute 58%. Schmp. 185-190⁰ unter Zersetzung

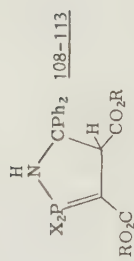
$C_{26}H_{29}N_2O_5P$	Ber.	C	64.99	H	6.08	N	5.83	Mol.-Gew.	480.5
	Gef.	C	64.62	H	6.24	N	5.81		455.3

Für das zunächst erwartete 3H-1.2-Azaphosphol hätten sich folgende Werte ergeben:

$C_{20}H_{32}NO_3P$	Ber.	C	67.57	H	6.23	N	3.94	Mol.-Gew.	355.4
---------------------	------	---	-------	---	------	---	------	-----------	-------

Versuche 105-110. Δ^2 -1.2-Azaphospholine 108-113

Jeweils 10 mMol des Dipols in 50 ml Äther wurden mit 10 mMol des entsprechenden Dipolarophils unter Rühren bei Raumtemperatur versetzt. Im Fall des Diphenylmethylenamino-dimethylphosphins trat bereits nach kurzer Zeit ein Niederschlag auf, bei den Versuchen 107 und 108 verbunden mit einer schwachen Rotfärbung der Lösung, die am nächsten Tag verschwunden war. Bei den Umsetzungen mit Diphenylmethylenamino-diphenylphosphin (Versuche 105, 106 und 109) kam es nach einer Stunde Erwärmen zum Rückfluß zur Niederschlagsbildung. Hier wurde das Rückflußkochen noch fünf Stunden fortgesetzt. Die ausgefallenen farblosen Niederschläge wurden jeweils am nächsten Tag abgefrittet, mit trockenem Äther gewaschen und bei 0.01 Torr getrocknet. Analytische Daten s. Tabelle 41.

Tabelle 41 Analytische Daten der 4²-1,2-Azaphospholine 108-113

Ver- such	Ver- bindg.	X	R	Farbe (Krist. aus Äther)	Ausbeute (%)	Schmp. (°C)	Summenformel	Mol.-Gew.	Ber. Gef.	C	H	N
105	<u>108</u>	Ph	Et	farblos	57	148-150	C ₃₃ H ₃₂ NO ₄ P	537.6	73.73 69.58	6.00 6.02	2.60 2.51	
106	<u>109</u>	Ph	Et	"	61	148-150	C ₃₃ H ₃₂ NO ₄ P	537.6	73.73 69.89	6.00 5.99	2.60 2.42	
107	<u>110</u>	Me	Et	"	68	160-163	C ₂₃ H ₂₈ NO ₄ P	413.5	66.80 65.82	6.82 7.17	3.39 3.14	
108	<u>111</u>	Me	Et	"	77	160-163	C ₂₃ H ₂₈ NO ₄ P	413.5	66.80 65.90	6.82 6.57	3.39 3.23	
109	<u>112</u>	Ph	Me	"	51	101-104	C ₃₁ H ₂₈ NO ₄ P	509.6				
110	<u>113</u>	Me	Me	"	70	139-142	C ₂₁ H ₂₄ NO ₄ P	385.4	65.43 64.59	6.28 6.39	3.63 3.28	

Versuche 111 und 112. Methylierung des Δ^2 -1,2-Azaphospholins 113 mit
Methyljodid bzw. Dimethylsulfat

In einem NMR-Rohr-Versuch wurden jeweils etwa 100 mg des Δ^2 -1,2-Azaphospholins 113 in 1 ml Methylenchlorid gelöst und mit überschüssigem Methyljodid bzw. Dimethylsulfat versetzt. Nach zwei Stunden wurden die NMR-Spektren aufgenommen (Tabelle 25), aus denen hervorging, daß eine vollständige C-Methylierung eingetreten war.

Versuch 113. Umsetzung von Diäthoxymethylenamino-dimethylphosphin
mit Maleinsäurediäthylester

Zu 40 mMol Diäthoxymethylenamino-dimethylphosphin in 50 ml Äther wurden 6,88 g (40 mMol) Maleinsäurediäthylester gegeben und 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Äthers und Aufnehmen im Methylenchlorid konnte der entstandene Fumarsäurediäthylester NMR-spektroskopisch identifiziert werden. ($\delta^1\text{H}_{(-\text{CH}=)} = -6.72 \text{ ppm}$; Maleinsäurediäthylester: $\delta^1\text{H}_{(-\text{CH}=)} = -6.27 \text{ ppm}$). Bei der anschließenden Vakuumdestillation ging er bei $74-80^\circ/3 \text{ mm}$ über, während eine zweite Fraktion bei $179-183^\circ/3 \text{ mm}$ in etwa 50% Ausbeute isoliert wurde. Erneute Destillation dieser Fraktion bei 0.02 Torr ergab 40% einer intensiv gelben Flüssigkeit (Sdp. $132-135^\circ$) der Verbindung 117 (?)

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{NO}_6\text{P}$	Ber.	C	51.56	H	8.08	N	4.01
(349.4)	Gef.	C	51.41	H	7.37	N	3.93

Versuch 114. 3-Methyl-3,4-dimethoxycarbonyl-3H-1,2-azaphosphol 118

Zu 10 mMol Diäthoxymethylenamino-dimethylphosphin, gelöst in 50 ml Äther, wurden 1,58 g (10 mMol) Citraconsäuredimethylester gegeben und bei Raumtemperatur 15 Stunden gerührt. Der ausgefallene farblose Niederschlag wurde abgefrittet, mit Äther gewaschen und bei 0.001 Torr getrocknet. Ausbeute 55%. Schmp. $162-165^\circ$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{NO}_5\text{P}$	Ber.	C	49.81	H	6.92	N	4.84
(289.3)	Gef.	C	48.17	H	6.92	N	4.89

Versuch 115. Umsetzung von Diäthoxymethylenamino-diphenylphosphin
mit Maleinsäuredimethylester

10 mMol Diäthoxymethylenamino-diphenylphosphin in 20 ml Methylenchlorid wurden mit 1,44 g (10 mMol) Maleinsäuredimethylester versetzt und eine Stunde zum Rückfluß er-

hitzt. Nach wenigen Minuten färbte sich die Lösung intensiv gelb. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb ein mit Kristallen durchsetztes gelbes Öl, aus dem die Kristalle nach Aufnehmen mit wenig Äther abgefrittet wurden. Man isolierte so 1.15 g (80%) Fumarsäuredimethylester ($\delta^1\text{H}_{(-\text{CH}=\text{C})} = -6.82$ ppm; Maleinsäuredimethylester: $\delta^1\text{H}_{(-\text{CH}=\text{C})} = -6.25$ ppm) als farblose Kristalle. Schmp. 98-99° (Lit. 101-102°).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$	Ber.	C	50.00	H	5.59
(144.13)	Gef.	C	50.69	H	5.67

Versuche 116-120. 3-Nitrophenyl-3H-1,2-azaphosphole 119-123

Zu 10 mMol Diäthoxymethylenamino-dimethylphosphin in 50 ml Äther wurden jeweils 10 mMol des Nitro-zimtsäureesters bzw. p-Nitrobenzalaceton gegeben und 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden die angefallenen gelben bis orangefarbenen Niederschläge abgefrittet, mit Äther gewaschen und bei 0.001 Torr getrocknet. Analytische Daten s. Tabelle 42.

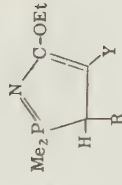
Versuch 121. Umsetzung von Diäthoxymethylenamino-dimethylphosphin mit p-Nitro-zimtsäureäthylester

Die Umsetzung im 10mMol-Ansatz erfolgte unter den gleichen Versuchsbedingungen wie bei den Versuchen 116-120. Ergebnis: schwarzviolette Kristalle, Ausbeute 57%. Dieser Versuch war nicht reproduzierbar. Analytische Daten s. Tabelle 42.

Versuche 122-130. 5H-1,2-Azaphosphole 125-133

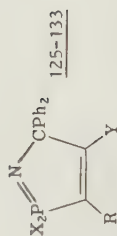
10 mMol des Dipols, gelöst in 50 ml Äther, wurden mit jeweils 10 mMol der entsprechenden Acetylenverbindung versetzt. Bei den Umsetzungen mit Diphenylmethylenamino-dimethylphosphin trat sofort ein Niederschlag auf, der am nächsten Tag abgefrittet wurde. Die Umsetzungen mit Diphenylmethylenamino-diphenylphosphin erforderten längeres Rühren bis zur Niederschlagsbildung. Nach 24 Stunden bis einer Woche (Versuch 128) wurde der gebildete Niederschlag abgefrittet, mit Äther gewaschen und bei 0.01 Torr getrocknet. Analytische Daten s. Tabelle 43.

Tabelle 42 Analytische Daten der 5-Äthoxy-3-Nitrophenyl-3H-1,2-Azaphosphole 119-123 und 124



Ver- such	Ver- bindg.	R	Y	Farbe (Krist. aus Äther)	Ausbeute (%)	Schmp. (°C)	Summenformel	Mol.-Gew.	Ber. Gef.	C	H	N
116	<u>119</u>	o-NO ₂ -C ₆ H ₄	CO ₂ Me	gelb	59	89-92	C ₁₅ H ₁₉ N ₂ O ₅ P	338,3	53,24 52,61	5,66 5,92	8,27 7,74	
117	<u>120</u>	m-NO ₂ -C ₆ H ₄	CO ₂ Me	gelb	57	142-145	C ₁₅ H ₁₉ N ₂ O ₅ P	338,3	53,24 49,58	5,66 5,61	8,27 8,26	
118	<u>121</u>	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	CO ₂ Me	gelb	60	121-124	C ₁₅ H ₁₉ N ₂ O ₅ P	338,3	53,24 51,17	5,66 5,22	8,27 7,76	
119	<u>122</u>	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	CO ₂ Me	gelbbraun	61	130-133	C ₁₅ H ₁₉ N ₂ O ₄ P	322,3	55,59 53,88	5,94 6,02	8,69 7,62	
120	<u>123</u>	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	CO ₂ Et	orange	40	80-81	C ₁₆ H ₂₁ N ₂ O ₅ P	352,3	54,54 52,60	6,01 5,93	7,95 7,74	
121	<u>124</u>	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	CO ₂ Et	schwarzviolett	57	...	C ₁₆ H ₂₁ N ₂ O ₅ P	352,3	54,54 53,03	6,01 6,01	7,95 7,79	

Tabelle 43 Analytische Daten der 5H-1,2-Azaphosphole



125-133

Ver- such	Ver- bindg.	X	R	Y	Farbe (Krist. aus Äther)	Ausbeute (%)	Schmp. (°C)	Summenformel	Mol.-Gew.	Ber. Gef.	C	H	N
122	<u>125</u>	Me	MeO ₂ C	CO ₂ Me	hellgelb	58	122-125	C ₂₁ H ₂₂ NO ₄ P	383.4		65,60 64,03	5,74 5,94	3,66 3,29
123	<u>126</u>	Me	H	CO ₂ Et	schwach rosa	59	84-86	C ₂₀ H ₂₂ NO ₂ P	339.4		70,77 69,95	6,53 6,71	4,13 3,86
124	<u>127</u>	Me	Me	CO ₂ Et	farblos	68	113-116	C ₂₁ H ₂₄ NO ₂ P	353.4		71,36 69,38	6,84 6,77	3,96 3,63
125	<u>128</u>	Me	Ph	CO ₂ Et	hellgelb	72	137-140	C ₂₆ H ₂₈ NO ₂ P	415.5		75,14 73,94	6,31 6,74	3,37 3,23
126	<u>129</u>	Me	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	CO ₂ Et	rosarot	52	90-92	C ₂₈ H ₂₅ N ₂ O ₄ P	460.5		67,38 65,67	4,98 5,45	6,28 6,22
127	<u>130</u>	Ph	MeO ₂ C	CO ₂ Me	orangerot	81	125-128	C ₃₁ H ₂₈ NO ₄ P	507.5		73,37 71,78	5,17 5,66	2,76 2,56
128	<u>131</u>	Ph	H	CO ₂ Et	hellgelb	61	120-123	C ₃₀ H ₂₈ NO ₂ P	463.5		77,72 75,66	5,65 5,74	3,02 3,32
129	<u>132</u>	Ph	Me	CO ₂ Et	farblos	15	185-187	C ₃₁ H ₂₈ NO ₂ P	477.6		77,79 75,28	5,91 5,26	2,93 2,75
130	<u>133</u>	Ph	Ph	CO ₂ Et	hellgelb	75	192-195	C ₃₆ H ₃₀ NO ₂ P	539.6		80,12 78,59	5,60 5,56	2,60 2,53

Versuch 131. Methylierung des 5H-1.2-Azaphosphols 120 mit Methyljodid

In einem NMR-Rohrversuch wurden 0.5 g des 5H-1.2-Azaphosphols 120 in 1 ml Methylenchlorid gelöst und mit überschüssigem Methyljodid versetzt. Das Reaktionsprodukt 134 wurde NMR-spektroskopisch identifiziert.

Versuche 132-134. Umsetzungen von Diphenylmethylenamino-dimethylphosphin mit Nitrobenzaldehyden

10 mMol des Diphenylmethylenamino-dimethylphosphins in 50 ml Äther wurden mit je 10 mMol des entsprechenden Nitrobenzaldehyds versetzt und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die ausgefallenen Niederschläge wurden unter Stickstoff abgefrittet, mehrmals mit kleinen Portionen Äther gewaschen und bei 0.01 Torr getrocknet. Analytische Daten s. Tabelle 44.

Versuch 135. Umsetzung von Diäthoxymethylenamino-dimethylphosphin mit Nitrobenzaldehyden und Nitroacetophenonen

Zu 10 mMol des Diäthoxymethylenamino-dimethylphosphins in 50 ml Äther wurden jeweils 10 mMol des entsprechenden Dipolarophils gegeben. Es trat stets spontan Rotfärbung ein. Nach etwa 24 Stunden und Abziehen des Lösungsmittels blieb ein sehr zähflüssiges, schwarzrotes Öl. Das Dialkoxymethylenamino-dimethylphosphinoxid 140 konnte nur NMR-spektroskopisch identifiziert werden.

Versuch 136. Methylierung des Diäthoxymethylenamino-dimethylphosphins mit Trimethyloxonium-hexachloroantimonat

Das schwarze, zähe Öl aus Versuch 135 ($R = H$, $Ar = o,p(NO_2)_2C_6H_3-$) wurde in Methylenchlorid aufgenommen und spatelweise mit 10 mMol Trimethyloxonium-hexachloroantimonat versetzt. Das Oxoniumsalz löste sich sofort auf und zeigte damit eine Reaktion an ($Me_3O^+SbCl_6^-$ ist in Methylenchlorid unlöslich). Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb wieder ein zähflüssiges, schwarzes Öl, aus dem nach Übersichten mit verschiedenen Lösungsmitteln (Äther, Pentan) keine Kristalle isoliert werden konnten. 141 wurde NMR-spektroskopisch identifiziert.

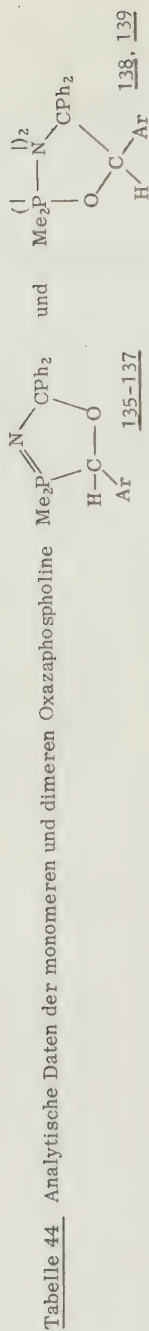


Tabelle 44 Analytische Daten der monomeren und dimeren Oxazaphospholine

Ver- such	Ver- bindg.	Ar	Farbe (Kristalle aus)	Ausbeute (%)	Schmp. (°C)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber. Gef.	C	H	N
132	<u>135</u>	o,p-(NO ₂) ₂ -C ₆ H ₃	braun (CH ₂ Cl ₂ /Äther)	70	177-179	C ₂₂ H ₂₀ N ₃ O ₅ P (437,4)	60,40 59,62	4,61 4,54	9,60 10,39	
133	<u>136+</u> <u>138</u>	o-NO ₂ -C ₆ H ₄	farblos (Äther)	55	140-144	C ₂₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ P (392,4)	67,34 64,64	5,39 5,45	7,14 7,38	
134	<u>137+</u> <u>139</u>	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	gelb (Äther)	86	128-130	C ₂₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ P (392,4)	67,34 65,01	5,39 5,48	7,14 6,73	
134	<u>137</u>	"	braun (Benzol, bei 60° dargest.)		180-185	"	67,34 65,93	5,39 5,06	7,14 8,13	

Versuch 137. Δ^3 -1.2.4.3-Oxadiazaphospholin 142

10 mMol Diphenylmethylenamino-dimethylphosphin in 50 ml Äther wurden mit 1.07 g (10 mMol) Nitrosobenzol versetzt und gerührt. Nach wenigen Minuten kristallisierte ein farbloser Niederschlag, der nach weiteren 12 Stunden abgefrittet, mit Äther gewaschen und bei 0.001 Torr getrocknet wurde. Ausbeute 63%. Schmp. 103° unter lebhaftem "Spratzen" und Schwarzfärbung.

$C_{21}H_{21}N_2OP$	Ber.	C	72.39	H	6.08	N	8.04
(348.4)	Gef.	C	69.81	H	6.20	N	7.66

Aus einer Lösung der Substanz in Methylenchlorid schieden sich beim Überschichten mit Äther keine Kristalle ab, sondern nach mehreren Wochen eine schwarze, amorphe Substanz mit einem Schmp. $> 350^{\circ}$.

Versuch 138. Umsetzung von Diphenylmethylenamino-dimethylphosphin mit Bis(trimethylsilyl)diimin (BSD)

Zu einer Lösung von 2.5 mMol BSD in etwa 10 ml Äther wurden bei -75° 2.5 mMol Diphenylmethylenamino-dimethylphosphin in etwa 5 ml Äther gegeben. Unter öfterem Umschütteln ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und isolierte dann eine orangerote, kristalline Substanz. Sie erwies sich als außerordentlich hydrolyseempfindlich. Der Schmp. konnte nicht bestimmt werden.

$C_{21}H_{34}N_3PSi_2$	Ber.	C	60.66	H	8.24	N	10.11
(415.7)	Gef.	C	59.38	H	7.88	N	9.65

Versuche 139 und 140. Umsetzung von Diphenylmethylenamino-dimethylphosphin mit Perthiophosphonsäureanhydriden

Je 10 mMol Diphenylmethylenamino-dimethylphosphin in 50 ml Äther wurden mit jeweils 10 mMol des Perthiophosphonsäureanhydrids versetzt und bei Raumtemperatur 24 Stunden gerührt. Bei Versuch 140 trat Lösung des Dipolarophils ein und nach Abziehen des Lösungsmittels resultierte ein gelbes, zähflüssiges Öl. Bei Versuch 139 wurde dagegen ein blaßgelber, kristalliner Niederschlag isoliert, der nicht weiter gereinigt und NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

Versuch 141. 4-Cyano-3-methyl- Δ^1 -1.2-azaphospholin 147

10 mMol Diphenylmethylenamino-dimethylphosphin in 50 ml Äther wurden mit 0,67 g (10 mMol) Crotonsäurenitril versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 10 Tagen wurde der ausgefallene farblose Niederschlag abgefrittet, mit Äther gewaschen und bei 0,001 Torr getrocknet. Ausbeute 16%. Schmp. 124–126°.

$C_{19}H_{21}N_2P$	Ber.	C	73.99	H	6.86	N	9.08
(308.4)	Gef.	C	71.52	H	6.98	N	8.84

Versuch 142. Umsetzung von Diphenylmethylenamino-methylphenylphosphin mit Acrylnitril

Eine Lösung von 10 mMol Diphenylmethylenamino-methylphenylphosphin in 50 ml Äther wurde mit 0,53 g (10 mMol) Acrylnitril versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach zwei Tagen wurde der entstandene farblose Niederschlag abgefrittet, mit Äther gewaschen und bei 0,01 Torr getrocknet. Ausbeute 57%. Schmp. 122–125° unter Zersetzung und Rotfärbung.

$C_{23}H_{21}N_2P$	Ber.	C	77.49	H	5.94	N	7.86
(356.4)	Gef.	C	75.67	H	6.31	N	7.48

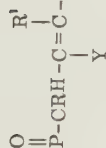
Versuche 143–160. Hydrolyse der 3H-1.2-Azaphosphole

Jeweils etwa 100–150 mg der 3H-1.2-Azaphosphole wurden in etwa 10 ml Methylenchlorid gelöst und mit einigen Tropfen Wasser versetzt. Anschließend wurde über Nacht gerührt. Die klaren Lösungen wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Nur in wenigen Fällen konnte nach Übersichten mit Äther ein kristalliner Niederschlag gewonnen werden. Bei den Versuchen 159 und 160 wurden die Hydrolyseprodukte durch Übersichten einer Lösung des Substanzgemisches aus dem 3H-1.2-Azaphosphol und dem Hydrolyseprodukt (Versuche 100 und 101) gewonnen. Die Analysenwerte der in kristalliner Form aus CH_2Cl_2 /Äther isolierten farblosen Hydrolyseprodukte sind in Tabelle 45 angegeben.

Versuche 161 und 162. Alkoholaddition über die PN-Doppelbindung

In einem 2mMol-Ansatz wurden das Δ^1 -1.2-Azaphospholin 71 und das 5H-1.2-Azaphosphol 131 in 5 ml Methylenchlorid gelöst und mit der äquimolaren Menge Methanol versetzt. Die klaren Lösungen wurden NMR-spektroskopisch untersucht.

Tabelle 45 Analytische Daten einiger Hydrolyseprodukte $X_2P(=O)-CRH-C(=C-NH_2)$ der 3H-1,2-Azaphosphole



Ver- such	Ver- bindg.	X	R	R	Y	Schmp. (°C)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber. Gef.	C	H	N
143	<u>151</u>	Me	H	OEt	CN	152-154	$C_8H_{15}N_2O_2P$ (202,2)	47,52 46,26	7,48 7,45	13,85 12,94	
145	<u>153</u>	Me	H	OEt	COMe	134-136	$C_9H_{18}NO_3P$ (219,2)	49,30 49,02	8,28 8,29	6,39 6,07	
147	<u>155</u>	Me	Me	OEt	CO ₂ Me	115-117	$C_{10}H_{20}NO_4P$ (249,3)	48,18 48,24	8,09 8,36	5,62 5,40	
159	<u>167</u>	Ph	H	Ph	CN	208-209	$C_{22}H_{19}N_2OP$ (358,4)	73,76 73,45	5,34 6,01	7,82 7,01	
160	<u>168</u>	Ph	H	Ph	CO ₂ Me	196-198	$C_{23}H_{22}NO_3P$ (391,4)	70,59 68,70	5,79 5,61	3,58 3,77	

Versuch 163. Umsetzung von α -Methoxybenzylidenamino-dimethylphosphin
und Acrylnitril in Methylenchlorid

Zu 10 mMol einer Lösung von α -Methoxybenzylidenamino-dimethylphosphin in 30 ml Methylenchlorid wurden 0,53 g (10 mMol) Acrylnitril gegeben und bei Raumtemperatur 24 Stunden gerührt. Die Lösung färbte sich nach kurzer Zeit gelb. Sie wurde am nächsten Tag NMR-spektroskopisch untersucht. Beim Überschieben mit Äther isolierte man nur das 3H-1,2-Azaphosphol, das mit dem aus Versuch 87 identisch war.

Versuch 164. Umsetzung von α -Äthoxybenzylidenamino-diäthoxyphosphin und Acrylnitril in Methylenchlorid

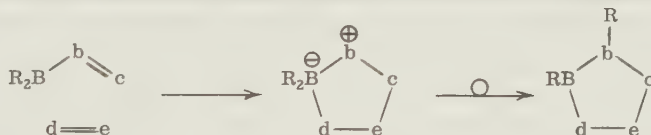
Zu dem aus 10 mMol Phosphorigsäure-diäthylesterchlorid und 10 mMol Benzimidoläthyläther unter Zusatz von 10 mMol Triäthylamin in Äther gewonnenen α -Äthoxybenzylidenamino-diäthoxyphosphin wurde nach Abziehen des Äthers und Aufnehmen in 20 ml Methylenchlorid 10 mMol Acrylnitril gegeben und 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene gelbe Öl wurde NMR-spektroskopisch in Methylenchlorid untersucht.

D. Zusammenfassung

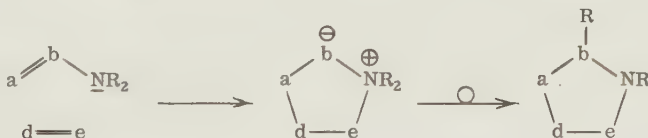
1) Cycloadditionen mit "klassischen" 1,3-Dipolen stellen einen energetisch günstigen Fall dar, da sie unter Ladungslöschung im Zuge der Reaktion verlaufen:



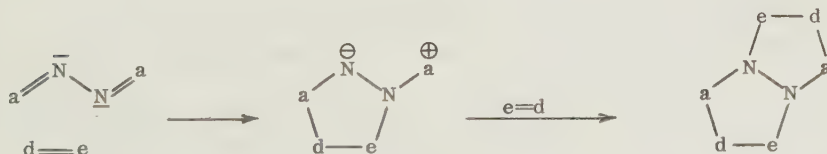
Eine Ausnahme unter den "klassischen" 1,3-Dipolen bilden die α,β -ungesättigten Borverbindungen, bei denen die Cycloaddition zu Cycloaddukten mit getrennten Ladungen führt, die einer stabilisierenden Sekundärreaktion, hier einer 1,2-Umlagerung, bedürfen:



Bei dem in der Einleitung entwickelten Verbindungstyp der "nichtklassischen" 1,3-Dipole wird der Betaincharakter des Cycloaddukts zur Regel. Als Stabilisierungsreaktionen kommen ebenfalls 1,2-Umlagerungen:

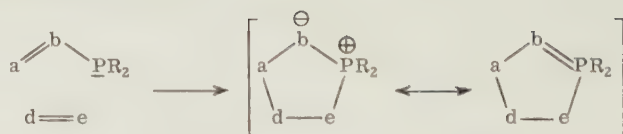


oder die Ausbildung einer Brücke zwischen den Betainladungen wie bei der "criss-cross"-Addition in Frage:



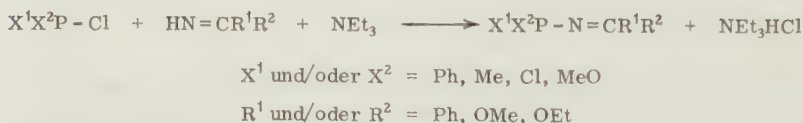
Nach der Arbeitshypothese war bei α,β -ungesättigten Verbindungen des Phosphors als Elementhomologem des Stickstoffs prinzipiell eine ähnliche Reaktivität zu vermuten. Aber hier ließ die Schalenenerweiterungsmöglichkeit dieses Elements der zweiten Achterperiode eine neuartige Stabilisierung des Primäraddukts im Rahmen der Ausbildung

einer $(pd)\pi$ -Bindung erwarten:

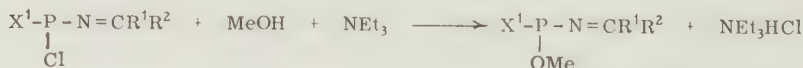


Ausgangspunkt dieser Arbeit waren mit $\text{a}=\text{b} = \text{R}_2\text{C}=\text{N}-$ die bisher unbekannten Methylenamino-phosphine.

2) Methylenamino-phosphine $\text{X}^1\text{X}^2\text{P}-\text{N}=\text{CR}^1\text{R}^2$ können durch Umsetzung eines Chlor-phosphins mit einem Imin unter Zusatz von Triäthylamin als Hilfsbase in Äther bequem und nahezu quantitativ gewonnen werden:



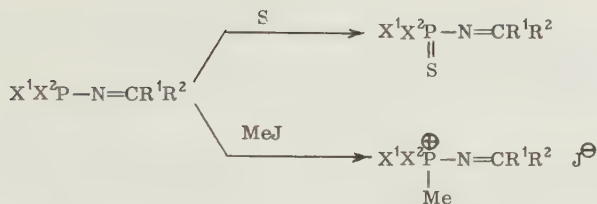
Methylenamino-phosphine mit X^1 und/oder $\text{X}^2 = \text{MeO}$ sind dabei durch nachträgliche Substitution der Chlorfunktionen am Phosphor zugänglich:



Insgesamt wurden 17 Vertreter dieser neuen Verbindungsklasse dargestellt.

Die Methylenamino-phosphine sind gelbe bis farblose, niedrigschmelzende und thermolabile Verbindungen. Ihre ^{31}P -Werte liegen gegenüber denen der Chlor-phosphine um rund 50 ppm feldaufwärts, sind aber mit X in gleicher Weise abgestuft und weisen damit auf die grundsätzlich gleichen Bindungsverhältnisse am Phosphor hin.

3) Methylenamino-phosphine lassen sich durch für P(III)-Verbindungen typische Reaktionen charakterisieren, so z.B. durch die Schwefelung zu Methylenamino-phosphin-sulfiden und die Quaternisierung zu Methylenamino-phosphoniumsalzen:



Die Umsetzung mit Methyljodid belegt die Nucleophilie der Methylenamino-phosphine. Sie bleibt nur aus, wenn $\text{X}^1 = \text{X}^2 = \text{Cl}$ ist. In den Methylenamino-phosphoniumsalzen hat auch der Kohlenstoff im Sinne einer Phosphazenenform-Beteiligung

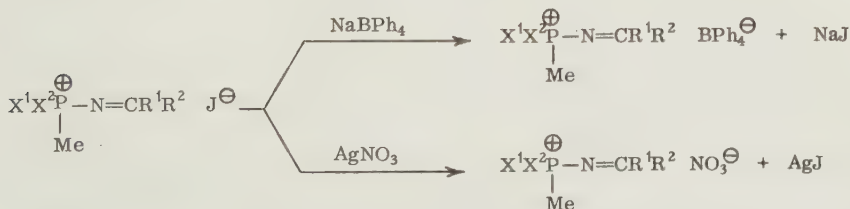


Anteil an der positiven Ladung. Am Beispiel der C-Alkoxyverbindungen kann sie sowohl spektroskopisch wie chemisch aufgezeigt werden. Sie bewirkt eine Feldabverschiebung der Signale aller R' -Protonen und eine kationische Beweglichkeit von R' , die zu einer Variante der Michaelis-Arbusov-Umlagerung mit verlängerter Alkoxyphosphin-Gruppierung führt,



in der die Zwischenstufe auch als Jodid isolierbar ist.

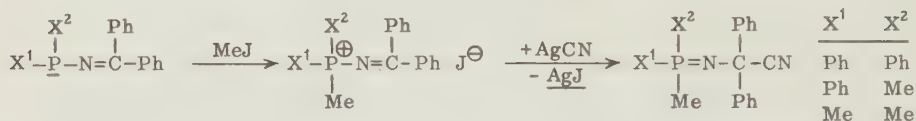
Das Jodid-Ion läßt sich gegen andere Anionen wie BPh_4^- und NO_3^- austauschen. Die Tetraphenylborate sind im Gegensatz zu den Jodiden thermostabil.



4) Der 1.3-dipolare Charakter der Methylenamino-phosphine wird durch die NMR-Spektren nahegelegt. So bewirkt auch der Phosphinphosphor im Fall der C-Alkoxyverbindungen (wie der Phosphonium-Phosphor) eine - wenngleich schwächere - Feldabverschiebung der R' -Protonen im Sinne einer Mesomerie

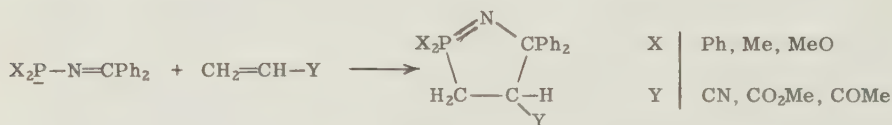


Die Addition von $\text{Me}^\oplus$ und $\text{CN}^\ominus$ im Verlauf der Reaktionsfolge

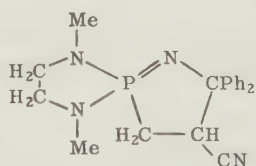


bringt auch chemisch den ersten Beleg für die 1,3-dipolare Aktivität.

5) Diphenylmethylenamino-phosphine reagieren mit einfach aktivierten Olefinen als Dipolarophile in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition zu den Δ^1 -1,2-Azaphospholinen:

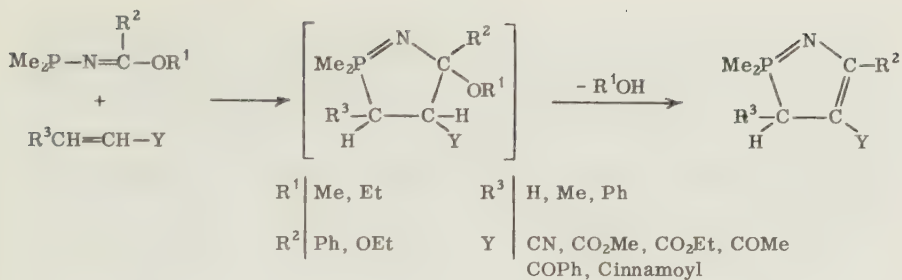


Die NMR-Spektren belegen die cyclische und monomere Struktur dieser ersten Cyclophosphazene mit weniger als sechs Ringgliedern. Auch die spirocyclische Verbindung



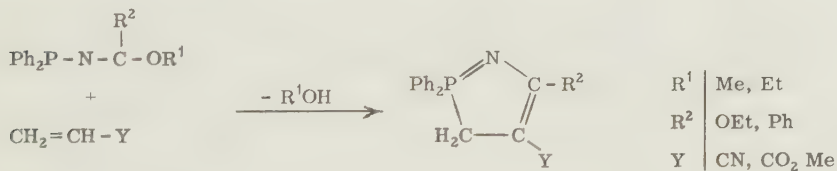
ist auf diesem Wege zugänglich.

6) Die Umsetzung von β -Alkoxymethylenamino-dimethylphosphinen mit einfach aktivierten Olefinen führt dagegen unter Abspaltung von Alkohol sofort zu den 3H-1,2-Azaphospholinen, ohne die Möglichkeit der Isolierung eines Primäraddukts:



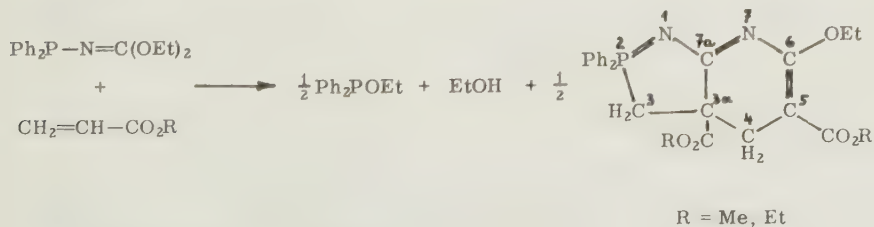
Die Analyse der Kernresonanzdaten zeigt die Zusammenhänge zwischen der Phosphorverschiebung, der Verschiebung der P-Me-Gruppen sowie des Ringprotons der 3H-1.2-Azaphosphole und den Ringsubstituenten R², R³ und Y auf.

7) Die Umsetzungen der β-Alkoxymethylenamino-diphenylphosphine mit einfach aktivierten Olefinen verlaufen nicht einheitlich. Die 3H-1.2-Azaphosphole

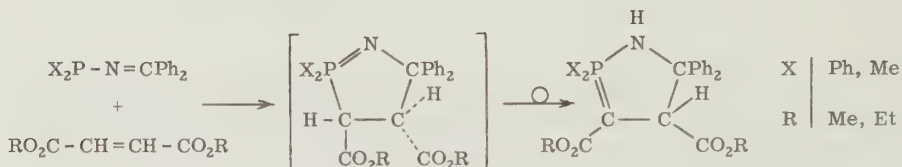


konnten teilweise nur spektroskopisch nachgewiesen werden.

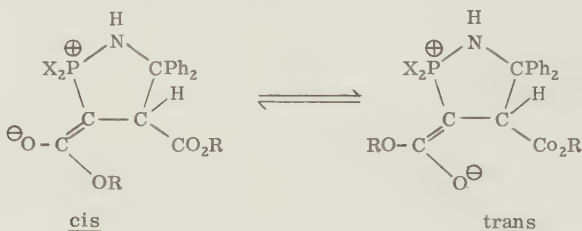
Mit Diäthoxymethylenamino-diphenylphosphin und Acrylsäureestern als Dipolarophile kommt es in einer komplexen Reaktionsfolge zur Bildung bicyclischer Azaphospholodihydropyridine:



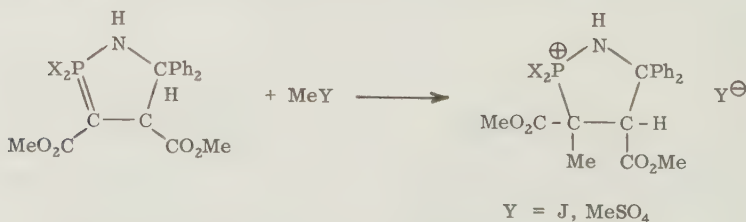
8) Mit α,β -diaktivierten Olefinen reagieren die Diphenylmethylenamino-phosphine unabhängig von cis- oder trans-Konfiguration des eingesetzten Dipolarophils zum gleichen Produkt. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen wird gezeigt, daß es sich dabei um die durch eine Triaden-Tautomerisierung entstandenen Δ^2 -1,2-Azaphospholine handelt:



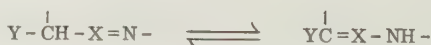
Δ^2 -1,2-Azaphospholine liegen als cis/trans-Isomerengemisch



in einem Lösungsmittelabhängigen Gleichgewicht vor. Mit Methyljodid und Dimethylsulfat wird in einer stereospezifischen Reaktion der C³-Kohlenstoff methyliert:



9) Unter Anwendung des oft geübten Konzepts, R_2P - durch RC - zu ersetzen, wird das Triadentautomerie-Gleichgewicht

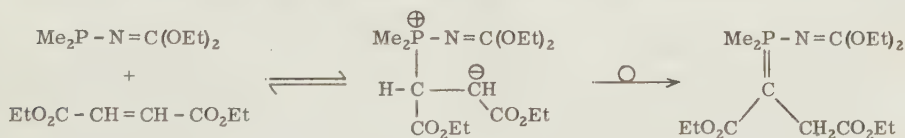


für $\text{X} = \text{R}_2\text{P}$ und RC im Fall der zum Fünfring geschlossenen Systeme diskutiert.

Die Lage des Gleichgewichts ist von der relativen Basizität der beiden X flankierenden nucleophilen Zentren abhängig, die ihrerseits wieder von den elektronischen Bedürfnissen des Restes Y sowie der Fähigkeit von X, Teil einer Konjugationskette zu sein, abhängt.

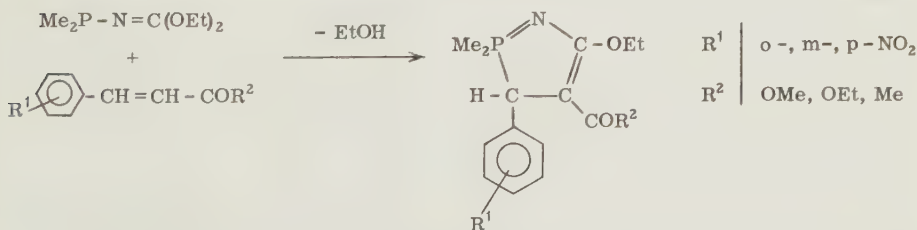
Diese Faktoren bewirken im Falle des sp^3 -Phosphors oder des sp^2 -Kohlenstoffs als Konjugationsglied X eine entsprechende Gleichgewichtslage bei den Δ^1 -1.2-Azaphospholinen und Δ^1 -Pyrrolinen, aber eine entgegengesetzte bei den 3-Alkoxycarbonyl- Δ^2 -1.2-azaphospholinen und Δ^1 -pyrrolinen, sowie den 3H-1.2-Azaphospholen und den 1H-Pyrrolen.

10) β -Alkoxy-methylenamino-phosphine reagieren mit α,β -diaktivierten Olefinen meist zu einem komplexen Substanzgemisch ab. Eine cis-trans-Isomerisierung eines Teils des eingesetzten Olefins wird dabei gezeigt, sowie eine Protonenwanderung im Fall



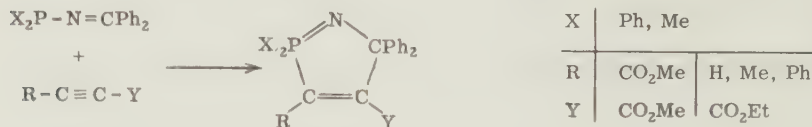
wahrscheinlich gemacht.

11) Mit Nitrozimtsäureestern und p-Nitrobenzalacetone reagieren Dialkoxy-methylen-amino-dimethylphosphine zu weiteren 3H-1.2-Azaphospholen:



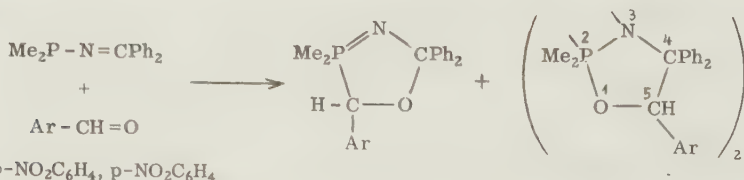
Zu einer Prototropie kommt es dabei trotz Aktivierung des C^3 -Protons nicht, wenn auch ein Versuch eine solche nahelegt.

12) Diphenylmethylenamino-phosphine reagieren mit Acetylenverbindungen glatt zu den 5H-1,2-Azaphospholen



Für die nicht symmetrisch substituierten Propiolsäureester läßt sich die angegebene Additionsrichtung in den Fällen R = H und Me durch die NMR-Daten belegen, nicht dagegen für R = Ph.

13) Diphenylmethylenamino-dimethylphosphin reagiert mit o- und p-Nitro-benzaldehyd zu Gemischen aus monomeren Δ^3 -1.3.4- und dimeren Δ^2 -1.3.2-Oxazaphospholinen:



Mit 2,4-Dinitrobenzaldehyd entsteht nur das monomere Δ^3 -1.3.4-Oxazaphospholin. Da sich für die beiden unterschiedlichen Additionsrichtungen der Dipolarophile eine Differenz der σ -Bindungsenergien von 32 kcal/Mol zugunsten der PO-Verbindung errechnet, weist die Verwirklichung beider Additionsrichtungen auf eine untergeordnete Bedeutung des "Prinzips des maximalen Gewinns an σ -Bindungsenergie" in diesem Fall hin. Methylenamino-phosphine verhalten sich bei der Cycloaddition wie Nitril-ylide, die mit Hetero-Dipolarophilen ebenfalls beide Additionsrichtungen verwirklichen. Ein Vergleich dieser beiden Dipole scheint damit gerechtfertigt.

14) Im Gegensatz zu Diphenylmethylenamino-dimethylphosphin reagiert Diäthoxymethylenamino-dimethylphosphin mit nitrosubstituierten Carbonylverbindungen nicht zu Oxazaphospholinen. Der +M-Effekt der beiden Äthoxygruppen verhindert hier den Ringschluß. Es kommt (eventuell unter Mitwirkung eines zweiten Mols der Carbonylverbindung) zur Oxidation des 1.3-Dipols:



X	c - d - b	R
MeO	$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CPh}_2-$ COMe	Me
Ph	$-\text{CH}=\text{C}-\text{CPh}_2-$ CO ₂ Et	Me
Me	$-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CPh}-$ CN	Me
EtO	$-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CPh}-$ CN	Et

19) Eine Systematik der Reaktivität von Phosphorverbindungen bei Fünfring-Cycloadditionen stellt die Ergebnisse dieser Arbeit in einen größeren Rahmen. Phosphorverbindungen können bei solchen Cycloadditionen als 1.1-, 1.2-, 1.3- und 1.4-Dipole auftreten. Während die zu Gebote stehende Literatur für die ersten beiden Fälle seit längerem Beispiele kennt, wurden 1.3-dipolare Cycloadditionen mit Phosphorverbindungen in der vorliegenden Arbeit erstmals eingehend behandelt.

E. Literaturverzeichnis

- 1) R. Huisgen, Angew.Chem. 75, 604 (1963)
- 2) R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich und H. Knupfer, Tetrahedron 17, 3 (1962)
- 3) M. Christl und R. Huisgen, Tetrahedron Letters 1968, 5209
- 4) H. Witte, W. Gulden und G. Hesse, Liebigs Ann.Chem. 716, 1 (1968)
- 5) M.E.D. Hillman, J.Amer.chem.Soc. 85, 1626 (1963)
- 6) W.S. Wadsworth und W.D. Emmons, J.org.Chemistry 32, 1279 (1967)
- 7) J.R. Bailey und N.H. Moore, J.Amer.chem.Soc. 39, 279 (1917); J.R. Bailey und A.T. McPherson, ebenda 39, 1322 (1917)
- 8) Th. Wagner-Jauregg, Ber.dtsch.chem.Ges. 63, 3213 (1930); M. Häring und Th. Wagner-Jauregg, Helv.chim.Acta 40, 852 (1857)
- 9) B.A. Arbusov in "Organophosphorus Compounds", Butterworths, London 1964, S. 307
- 10) G.P. Schiemenz, Angew.Chem. 77, 1089 (1965)
- 11) E.N. Tsvetkov, D.I. Lobanov, M.M. Makhmathkanov und M.I. Kabachnik, Tetrahedron 25, 5623 (1969)
- 12) M.I. Kabachnik, E.N. Tsvetkov und C.C. Yu, Tetrahedron Letters 1962, 5; dies., J.Gen.Chem.USSR 32, 3279 (1962)
- 13) R.G. Kostyanovskii, V.V. Yakshin und S.L. Zimont, Bull.Acad.Sci. USSR 1968, 627; dies., Tetrahedron 24, 2995 (1968)
- 14) R. Rabinowitz und J. Pellon, J.org.Chemistry 26, 4623 (1961)
- 15) K. Issleib und H. Anhöck, Z.Naturforsch. 16b, 837 (1961)
- 16) D.J. Peterson, J.org.Chem. 31, 950 (1966)
- 17) S.O. Grim, R.P. Molenda und R.L. Keiter, Chem. and Ind. 1970, 1378
- 18) M.P. Savage und S. Trippett, J.chem.Soc. (C) 1968, 591
- 19) A.N. Hughes und M. Davies, Chem. and Ind. 1969, 138
- 20) R.I. Tarasova, N.M. Koslitsina und A.N. Pudovik, J.Gen.Chem. USSR 41, 1989 (1971)
- 21) A.N. Pudovik, I.V. Guryanova und V.P. Kakurina, J .Gen.Chem. USSR 41, 1993 (1971)
- 22) P. Pistschimuka, Zh.Russ.Khim.Obshch. 44, 1406 (1912)
- 23) V.V. Kosovtsev, N.V. Chistokletov und A.A. Petrov, J.Gen.Chem. USSR 40, 2562 (1970) und Literatur dort
- 24) I.G. Kolokoltseva, N.V. Chistokletov und A.A. Petrov, J.Gen.Chem. USSR 40, 543 (1970)
- 25) H. Roßknecht, Dissertation München 1971; A. Schmidpeter und H. Roßknecht, Angew.Chem. 81, 572 (1969); dies. Z.Naturforsch. 26b, 81 (1971)
- 26) G.F. Dregval und G.I. Derkach, J.Gen.Chem. USSR 33, 2880 (1963); G.I. Derkach und Y.V. Piven, ebenda 36, 1101 (1966)
- 27) Farbwerke Hoechst AG (Erf. K. Hunger) D.O.S. 1 811 351 (1970)
- 28) G.I. Derkach, L.I. Samarai und V.A. Shokol, J.Gen.Chem.USSR 32, 2039 (1962)

- 29) vgl. Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Georg Thieme Verlag Stuttgart 1963, Band 12/I. S. 213 ff.
- 30) Chlorphosphine + Alakliimide: V.I. Shevchenko, V.I. Stratienco und A.M. Pinchuk, Zh. Obsheh. Khim. 30, 1566 (1960).
Chlorphosphine + Silylamine: M. Becke-Goehring und H. Krill, Chem.Ber. 94, 1059 (1961); E.W. Abel, D.A. Armitage und G.R. Willey, J.chem.Soc. 1965, 57;
 G. Ewart et al., ebenda 1964, 1543; H. Nöth, L. Meinel und H. Mardersteig, Angew.Chem. 77, 734 (1965); H. Nöth und L. Meinel, Z.anorg.allg.Chem. 349, 225 (1967)
Umamidierung: V.A. Gilyarov und M.I. Kabachnik, J.Gen.Chem.USSR 36, 293 (1966) und Literatur dort
- 31) M.V. Kolotilo, A.G. Matyusha und G.I. Derkach, J.Gen.Chem.USSR 40, 734 (1970)
- 32) M.R. Collier, M.F. Lappert, R. Snaith und U. Wade, J.chem.Soc. (Dalton) 1972, 370
- 33) D.J. Curtin, E.J. Grubbs und C.G. McCarty, J.Amer.chem.Soc. 88, 2775 (1966); D.Y. Curtin und J.W. Hausser, ebenda 83, 3474 (1961); J.B. Lambert et al. ebenda 87, 5085 (1965); G. Wettermark et al. J.physic.Chem. 69, 1584 (1965); A. Rieker und H. Kessler, Tetrahedron Letters 23, 3723 (1967); D. Wurb-Gerlich et al. Liebigs Ann.Chem. 708, 36 (1967); F. Vögtle et al. ebenda 708, 51 (1967)
- 34) A.B. Burg und P.J. Slota jr., J.Amer.chem.Soc. 80, 1107 (1958); H.H. Sisler, Inorg.Chem. 9, 836 (1970); H.H. Sisler und N.L. Smith, J.org.Chem. 26, 4733 (1961); A.H. Cowley und R.P. Pinnell, J.Amer.chem.Soc. 87, 4454 (1965)
- 35) G.I. Derkach, Angew.Chem. 81, 407 (1969)
- 36) V. Mark, C.H. Dungan, M.M. Crutschfield und I.R. van Wazer in "Topics in Phosphorus Chemistry", Interscience Publ., New York, London, Sidney 1967, Band 5, S. 227 ff.
- 37) A. Schmidpeter und H. Brecht, Z.Naturforsch. 24b, 179 (1969)
- 38) H. Brecht, Dissertation München 1968
- 39) A. Schmidpeter, C. Weingand und E. Hafner-Roll, Z.Naturforsch. 24b, 799 (1969)
- 40) W. McFarlane und R.F.M. White, Chem.Comm. 1969, 744
- 41) J.B. Hendrickson, M.L. Maddox, J.J. Sims und H.D. Kaesz, Tetrahedron 20, 449 (1962)
- 42) J.M. Jenkins und B.L. Shaw, J.chem.Soc. (A) 1966, 770
- 43) H. Spiesecke und W.G. Schneider, J.chem.Phys. 35, 722 (1961)
- 44) A. Jung und M. Brini, Bull.Soc.chim. France 1965, 587
- 45) A. Pinner, "Die Imidoäther und ihre Derivate", Berlin 1892
- 46) A.I. Razumov und N.N. Bankovskaya, J.Gen.Chem. USSR 34, 1871 (1964)
- 47) A.I. Razumov und N.N. Bankovskaya, Doklady Acad. Nauk. SSSR 116, 241 (1957); C.A. 52, 6164i (1958)
- 48) vgl. u.a. H. Staudinger und E. Hauser, Helv.chim.Acta 4, 861 (1921)

- 49) G.I. Derkach et al. J.Gen.Chem.USSR 32, 1176 (1962); G.I. Derkach et al., ebenda 32, 1853 (1962); G.I. Derkach, L.I. Samarai und V.A. Shokol, ebenda 32, 2039 (1962); G.I. Derkach et al., ebenda 32, 3686 (1962); G.I. Derkach et al., ebenda 33, 551 (1963); G.I. Derkach, K.G. Federova und E.S. Gubnitskaya, ebenda 33, 1006 (1963); G.I. Derkach und L.I. Samarai, ebenda 34, 1152 (1964); G.I. Derkach und E.S. Gubnitskaya, ebenda 35, 1014 (1965)
- 50) R.D. Partos und K.W. Ratts, J.Amer.chem.Soc. 88, 4996 (1966)
- 51) H.P. Latscha, W. Weber und M. Becke-Goehring. Z.anorg.allg.Chem. 367, 40 (1969); E. Fluck und W. Steck, ebenda 387, 349 (1972)
- 52) P.P. Kornuta und V.I. Shevchenko, J.Gen.Chem.USSR 40, 764 (1970)
- 53) V.I. Shevchenko und A.A. Koval, J.Gen.Chem.USSR 37, 1053 (1967)
- 54) V.I. Shevchenko, A.A. Koval und N.R. Litovchenko, J.Gen.Chem.USSR 40, 2150 (1970)
- 55) A. Schmidpeter, K. Düll und R. Böhm, Z.anorg.allg.Chem. 362, 58 (1968)
- 56) M. Becke-Goehring und D. Jung, Z.anorg.allg.Chem. 372, 233 (1970)
- 57) A.S. Shtepanek, E.N. Tkachenko und A.V. Kirsanov, J.Gen.Chem. USSR 40, 742 (1970)
- 58) A.M. Pinchuk, I.M. Kosinskaya und V.I. Shevchenko, J.Gen.Chem.USSR 37, 2565 (1967)
- 59) O.I. Kolodyazhnyi, L.I. Samarai und S.N. Gaidamaka, J.Gen.Chem.USSR 41, 1879 (1971)
- 60) I.M. Kosinskaya, A.M. Pinchuk und V.I. Shevchenko, J.Gen.Chem.USSR 41, 2422 (1971)
- 61) A. Schmidpeter und K. Blanck, unveröffentlicht
- 62) L. Horner und K. Klüpfel, Liebigs Ann.Chem. 591, 69 (1955); L. Horner und H. Hoffmann, Angew.Chem. 68, 473 (1956); Z. Rappoport und S. Gertler, J.chem.Soc. 1964, 1360
- 63) M. Carplus, J.chem.Phys. 30, 11 (1959)
- 64) R. Sustmann, R. Huisgen und H. Huber, Chem.Ber. 100, 1802 (1967)
- 65) A. Hassner und M.J. Michelson, J.org.Chem. 27, 3974 (1962)
- 66) A. Schmidpeter und J. Ebeling, Angew.Chem. 81, 708 (1969); A. Schmidpeter und J. Luber, unveröffentlicht
- 67) M. Becke-Goehring und M.R. Wolf, Naturwiss. 55, 543 (1968); dies., Z.anorg. allg.Chem. 373, 245 (1970)
- 68) N.K. Kochetkov, L.J. Kudryashov und B.P. Gottich, Tetrahedron 12, 63 (1961); M. Lora-Tayano und R. Madronero in J. Hamer "1,4-Cycloaddition Reactions", Academic Press, New York, London 1967, S. 127 ff.
- 69) S.K. Nurtidinov et al., J.Gen.Chem.USSR 40, 2365 (1970)
- 70) H.H. Jaffe, Chem.Rev. 53, 191 (1953)
- 71) U. Eisner und J. Kuthan, Chem.Rev. 72, 1 (1972)
- 72) L.G. Duquette und F. Johnson, Tetrahedron 23, 4517 (1967)

- 73) E.J. Moriconi und R.E. Misner, *J.org.Chem.* 34, 3672 (1969)
- 74) H. Booth in "Progress of NMR-Spectroscopy", Pergamon Press 1969, Band 5, S. 231 ff.
- 75) I.N. Gusar, Z.M. Ivanova, V.P. Kukhar und A.V. Kirsanov, *J.Gen.Chem.USSR* 41, 2128 (1971)
- 76) D.E.C. Corbridge in "Topics in Phosphorus Chemistry", Interscience Publ. New York, London, Sidney, Toronto 1969, Band 6, S. 302; G.A. Aksnes, *Acta chem.scand.* 15, 692 (1961); A.J. Speciale und K.W. Ratts, *J.Amer.chem.Soc.* 85, 2790 (1963)
- 77) M.A. Shaw, J.C. Tebby, R.S. Ward und D.H. Williams, *J.chem.Soc. (C)* 1970, 504
- 78) I.F. Wilson und J.C. Tebby, *J.chem.Soc. (Perkin)* 1972, 31
- 79) C.J. Devlin und B.C. Walker, *Tetrahedron Letters* 1971, 4923; F. Ramirez und S. Dershowitz, *J.org.Chem.* 22, 41 (1957)
- 80) J.P. Snyder und H.J. Bestmann, *Tetrahedron Letters* 1970, 3317
- 81) H.I. Zeliger, J.P. Snyder und H.J. Bestmann, *Tetrahedron Letters* 1970, 3313
- 82) H.I. Zeliger, J.P. Snyder und H.J. Bestmann, *Tetrahedron Letters* 1969, 2199
- 83) O. Isler et al. *Helv.chim.Acta* 40, 1242 (1957)
- 84) H.J. Bestmann und H. Schulz, *Tetrahedron Letters* 1960, 5
- 85) G. Aksnes, *Acta chem.scand.* 15, 438 (1961)
- 86) H.J. Bestmann, R. Saalfrank und J.O. Snyder, *Angew.Chem.* 81, 227 (1969)
- 87) M.I. Kabachnik et al., *Tetrahedron* 9, 10 (1960)
- 88) M.I. Kabachnik, V.A. Gilyarov und E.M. Popov, *Bull.Acad.Sci USSR* 1961, 945
- 89) A. Schmidpeter und H. Groeger, *Z.anorg.allg.Chem.* 345, 106 (1966); dies. *Chem. Ber.* 100, 3052 (1967); A. Schmidpeter, H. Brecht und H. Groeger, *Chem.Ber.* 100, 3063 (1967)
- 90) M.I. Kabachnik, *Phosphorus* 1, 117 (1971)
- 91) H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem.Ber.* 101, 604 (1968)
- 92) F. Ramirez, O.P. Mandan und C. P. Smith, *Tetrahedron* 22, 567 (1966); dies. *Tetrahedron Letters* 1965, 201; dies. *J.org.Chem.* 30, 2284 (1965)
- 93) K. Blaha und O. Cervinka in "Advances in Heterocyclic Chemistry" Academic Press, New York, London 1966, Vol. 6, S. 147 ff.
- 94) R. Huisgen, H. Gotthardt und H.O. Beyer, *Chem.Ber.* 103, 2368 (1970)
- 95) A.R. Katritzky und J.M. Lagowsky in "Advances in Heterocyclic Chemistry", Academic Press, New York, London 1963, Band 2, S. 3
- 96) A.R. Hands, *J.chem.Soc.* 1964, 1181
- 97) Versuche: K. Betthausen, Zulassungsarbeit, München 1972
- 98) R.F. Hudson und P.A. Chopard, *Helv.chim.Acta* 46, 2178 (1963); C.Osuch, J.E. Franz und F.B. Zienty, *J.org.Chem.* 29, 3721 (1964)

- 99) K. Burger, J. Fehn, J. Albanbauer und J. Friedl, *Angew.Chem.* 84, 258/(1972)
- 100) F. Ramirez, *Acc. chem.Res.* 1, 168 (1968)
- 101) F. Kröhnke, *Chem.Ber.* 83, 251 (1950); H.J. Bestmann und H. Schulz, *Liebigs Ann. Chem.* 674, 11 (1964)
- 102) O.J. Scherer und J. Workulat, *Z.anorg.allg.Chem.* 361, 296 (1968); dies., *Z.Naturforsch.* 22b, 474 (1967)
- 103) F.A. Cotton und R.A. Schunn, *J.Amer.chem.Soc.* 85, 2394 (1963); D. Seyferth und G. Singh, ebenda 87, 4156 (1965); A. Schmidpeter und J. Ebeling, *Angew.Chem.* 79, 100 (1967); C.E. Griffin und M. Gordon, *J.Amer.chem.Soc.* 89, 4427 (1967); T.N. Timofeeva, M.V. Ignatev, B.I. Ionin und A.A. Petrov, *J.Gen.Chem. USSR* 39, 2387 (1969)
- 104) R. Huisgen, *Angew.Chem.* 75, 742 (1963)
- 105) A.J. Kirby und S.G. Warren, "The Organic Chemistry of Phosphorus", Elsev. Publ. Comp., Amsterdam, London, New York, 1967, S. 67 ff.
- 106) P. Gillespie et al., *Angew.Chem.* 83, 691 (1971)
- 107) K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab und H.J. Sturm, *Chem.Ber.* 105, 1037 (1972)
- 108) J.P. Jesson und E.L. Mutterties in "Chemist's Guide", Marcel Dekker, Inc., New York 1969, S. 11
- 109) vgl. J.I.G. Cadogan, M. Cameron-Wood, R.M. Mackie und R.J.G. Searle, *J.chem.Soc.* 1965, 4831
- 110) J.I.G. Cadogan und M.J. Todd, *J.chem.Soc. (C)* 1969, 2808
- 111) V. Mark, *J.Amer.chem.Soc.* 85, 1884 (1963); F. Ramirez, A.S. Gulati und C.P. Smith, *J.org.Chem.* 33, 13 (1968)
- 112) E. Brunn und R. Huisgen, *Angew.Chem.* 81, 534 (1969); R. Huisgen, E. Brunn, G. Gilardi und I. Karle, *J.Amer.chem.Soc.* 91, 7766 (1969)
- 113) V.A. Ginsburg, M.N. Vasileva, S.S. Dubov und A.Y. Yakubovich, *J.Gen.Chem. USSR* 30, 2834 (1960); D.C. Morrison, *J.org.Chem.* 23, 1072 (1958)
- 114) N. Wiberg, *Angew.Chem.* 83, 379 (1971)
- 115) A. Ecker, I. Boie und U. Schmidt, *Angew.Chem.* 83, 178 (1971)
- 116) H. Hoffmann und G. Schumacher, *Tetrahedron Letters* 31, 2963 (1967)
- 117) E. Fluck und H. Binder, *Z.anorg.allg.Chem.* 354, 113 (1967)
- 118) A. Schmidpeter und K. Schumann, unveröffentlicht
- 119) H.J. Bestmann, F. Seng und H. Schulz, *Chem.Ber.* 96, 465 (1963); C.E. Griffin und G. Witschard, *J.org.Chem.* 29, 1001 (1964)
- 120) R. Oda, T. Kawabata und S. Tanimoto, *Tetrahedron Letters* 1964, 1653
- 121) H. Hoffmann, *Chem.Ber.* 94, 1331 (1961)
- 122) Vgl. u.a. A.G. Sanchez, M.T. Aldave und U. Scheidegger, *J.chem.Soc. (C)* 1968, 2570; R. Huisgen, K. Herbig, A. Siegl und H. Huber, *Chem.Ber.* 99, 2526 (1966) K. Herbig, R. Huisgen und H. Huber, *Chem.Ber.* 99, 2546 (1966)

- 123) I.N. Zhmurova und A.V. Kirsanov, J.Gen.Chem.USSR 30, 3018 (1960)
- 124) H. Bock und W. Wiegräbe, Angew.Chem. 75, 1109 (1963)
- 125) R.G. Cavell und R.D. Leary, Chem.Comm. 1970, 1520
- 126) H. Schmidbaur, K.-H. Mischke und J. Weidlein, Angew.Chem. 84, 165 (1972)
- 127) H. Schmidbaur und H. Stühler, Angew.Chem. 84, 166 (1972)
- 128) vgl. u.a. F. Ramirez, Pure Appl.Chem. 9, 337 (1964)
- 129) W.B. McCormack, U.S.-Patent 2 663 736 (1953); Übersichtsartikel: L.D. Quin in "1,4-Cycloaddition Reactions", Academic Press, New York, London 1967 S. 47 ff.
- 130) F. Ramirez und S. Dershowitz, J.org.Chem. 22, 856, 1282 (1957); Übersichtsartikel: F. Ramirez, Acc.Chem.Res. 1, 168 (1968); F. Ramirez, Pure Appl.Chem. 9, 337 (1964), F. Ramirez, Bull.Soc.chim.France 1966, 2443.
- 131) F. Ramirez, A.V. Patwardhan und C.P. Smith, J.Amer.chem.Soc. 87, 4973 (1965)
- 132) F. Ramirez, A.V. Patwardhan, H.J. Kugler und C.P. Smith, J.Amer.chem.Soc. 89, 6276 (1967)
- 133) F. Ramirez, O.P. Madan und S.R. Heller, J.Amer.chem.Soc. 87, 731 (1965); N.A. Razumova et al., J.Gen.Chem.USSR 36, 255 (1966)
- 134) A.A. Petrov, N.A. Razumova und A.K. Vosneszenskaya, J.Gen.Chem.USSR 34, 3558 (1964)
- 135) D. Bernard und R. Burgada, Compt.rend. 272, 2077 (1971)
- 136) N.A. Razumova et al., J.Gen.Chem.USSR 36, 255 (1966)
- 137) K. Burger und J. Fehn und E. Moll, Chem.Ber. 104, 1826 (1971)
- 138) B.A. Arbusov, N.A. Polezhaeva, V.S. Vinogradova und Y.Y. Samitov, Bull.Acad.Sci. USSR 1967, 1543; B.A. Arbusov, N.A. Polezhaeva und V.S. Vinogradova, ebenda 1968, 2391
- 139) R. Huisgen und J. Wulff, Chem.Ber. 102, 746 (1961)
- 140) R. Huisgen und J. Wulff, Chem.Ber. 102, 1833 (1969)
- 141) R. Huisgen und J. Wulff, Chem.Ber. 102, 1848 (1969)
- 142) H.J. Bestmann und R. Kunstmann, Chem.Ber. 102, 1816 (1969)
- 143) G. Gaudiano et al., J.org.Chem. 33, 4431 (1968)
- 144) G.R. Harvey, J.org.Chem. 31, 1587 (1966)
- 145) J. Wulff und R. Huisgen, Chem.Ber. 102, 1841 (1969)
- 146) K.D. Berlin und G.B. Butler, J.org.Chem. 26, 2537 (1961); M.I. Kabachnik et al., J.Gen.Chem. USSR 32, 3351 (1962); G. Kamai, V.S. Tsivunin und S.K. Nurtdinov, J.Gen.Chem. USSR 35, 1812 (1965); D. Gloyna und H.G. Henning, Angew.Chem. 78, 907 (1966); Y.A. Levin und V.S. Galeev, J.Gen.Chem. USSR 37, 1255 (1967)
- 147) M.I. Kabachnik, C. Jung-yü und E.N. Tsvetov, J.Gen.Chem.USSR 32, 3288 (1962)

- 148) K. Issleib und K. Jasche, Chem.Ber. 100, 412 (1967)
- 149) K. Issleib und H. Anhöck, Z.Naturforsch. 16b, 837 (1961)
- 150) K. Issleib und O. Löw, Z.anorg.allg.Chem. 346, 241 (1966)
- 151) K. Issleib und E. Prider, Chem.Ber. 92, 3183 (1961); G.P. Papp und S.A. Buckler, J.org.Chem. 31, 588 (1966); L.G. Vaughan und R.V. Lindsey jr., J.org.Chem. 33, 3088 (1968); R.G. Kostyanovskii, V.V. Yakshin und S.L. Zimont, Bull.Acad.Sci. USSR 1968, 627; R.G. Kostyanovskii, V.V. Yakshin, S.L. Zimont und I.I. Charvin, ebenda 1968, 181; dies., ebenda 1968, 183; R.G. Kostyanovsky, V.V. Yakshin und S.L. Zimont, Tetrahedron 24, 2995 (1968); H. Albers, W. Kunzel und W. Schuler, Chem.Ber. 85, 242 (1952)
- 152) K. Issleib und G. Harzfeld, Angew.Chem. 77, 917 (1965)
- 153) K. Issleib und R. Linder, Liebigs Ann.Chem. 699, 40 (1966)
- 154) H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem.Ber. 101, 3545 (1968)
- 155) K. Issleib und A. Balszuweit, Chem.Ber. 99, 1316 (1966)
- 156) E.S. Gubnitskaya und G.I. Dekach, J.Gen.Chem.USSR 38, 1479 (1968)
- 157) G.I. Derkach und S.M. Ivanova, Z.Chem. 9, 369 (1969)
- 158) A. Weiß und K. Utvary, Mh.Chem. 99, 2498 (1968)
- 159) H.G. Mardersteig und H. Nöth, Z.anorg.allg.Chemie 375, 272 (1970)
- 160) H.G. Mardersteig, L. Meinel und H. Nöth, Z.anorg.allg.Chem. 368, 254 (1969)
- 161) H. Schmidbaur und G. Jonas, Chem.Ber. 101, 1271 (1968)
- 162) H. Groeger, Dissertation München 1966
- 163) H.E. Ulmer, L.C.D. Groenweghe und L. Maier, J.Inorg.Nucl.Chem. 20, 82 (1961)
- 164) Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Georg Thieme Verlag Stuttgart 1963, Band 12/I, S. 274
- 165) Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Georg Thieme Verlag Stuttgart 1963, Band 12/I, S. 275
- 166) O.J. Scherer und M. Schmidt, Angew.Chem. 76, 787 (1964); K. Utvary, V. Gutmann und C. Kemenater, Inorg.Nucl.Chem.Lett. 1, 75 (1965)
- 167) B.C. Saunders, J.chem.Soc. 1949, 2921
- 168) P.L. Pickard und T.L. Tolbert, J.org.Chem. 26, 4886 (1961)
- 169) T. Sandmeyer, Ber.dt.chem.Ges. 19, 862 (1886)
- 170) G.H. Jeffery und A.I. Vogel, J.chem.Soc. 1948, 658
- 171) J. Van der Lee, Rec.Trav.Chim. 48, 1136 (1929)
- 172) S.S. Novikov und G.A. Shvekhgeimer, Bull.Acad.Sci.USSR 1960, 1914
- 173) J.W. Baker, K.E. Cooper und C.K. Ingold, J.chem.Soc. 1928, 429
- 174) V.B. Drewsen, Liebigs Ann.Chem. 212, 150 (1882)

Bisherige Veröffentlichungen

- 1) A. Schmidpeter und W. Zeiß, Chem.Ber. 104, 1199 (1971)
METHYLENAMINO-PHOSPHINE
- 2) A. Schmidpeter und W. Zeiß, Angew.Chem. 83, 379 (1971), Angew.Chem.Int.Ed. 10, 396 (1971)
EIN NEUER TYP 1,3-DIPOLARER CYCLOADDITION: 1,2-AZA-P^V-PHOSPHOL-1-
INE AUS METHYLENAMINO-PHOSPHANEN
- 3) A. Schmidpeter, W. Zeiß und H. Eckert, Z.Naturforsch. 29b, 769 (1972).
3H-1,2-AZAPHOSPHOLE
- 4) W. Zeiß und A. Schmidpeter, Tetrahedron Letters, im Druck
AZAPHOSPHOLO-DIHYDROPYRIDINE

Lebenslauf

Werner Zeiß

geboren am 26. 11. 1944 in Schonungen bei Schweinfurt

Eltern: Emil Zeiß, Bankbeamter und Luise-Charlotte Zeiß, geb. Mode

verheiratet seit August 1968 mit Ruth Zeiß, geb. Weck

Im März 1971 kam unsere Tochter Annette zur Welt.

Ausbildung:

1951 - 1955	Volksschule in Schonungen
1955 - 1964	Mathematisch-Naturwissenschaftliches Alexander-von-Humboldt-Gymnasium in Schweinfurt
1964 - 1969	Studium der Chemie an der Universität München
April 1967	Diplom-Vorprüfung
Mai 1969	Diplom-Hauptprüfung
Juli 1969 - Febr. 1972	Anfertigung der Diplom- und Doktorarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität München
1965 - 1970	Stipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes
seit Sept. 1970	Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle

